

Title	液体セレン-ハロゲン混合系の分子構造と分子間相関(Dissertation_全文)
Author(s)	Maruyama, Kenji
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1991-09-24
URL	http://dx.doi.org/10.11501/3058371
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

②

学位申請論文

液体セレン-ハロゲン混合系の
分子構造と分子間相関

丸山健二

概要

この論文は、液体セレン-ハロゲン混合系の構造を調べるために、EXAFS及び中性子散乱実験の方法と、測定結果の解析についてまとめたものである。

EXAFS測定用容器として、肉薄の液体試料を長時間保持できる新しい石英容器を開発した。この容器を用いて、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ 及び液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ のSe-K吸収端近傍でのEXAFS測定を行い、S/N比のよいスペクトルを得ることができた。

EXAFSスペクトルをカーブフィットにより解析し、Se原子の周りのSe及びSe原子の周りのハロゲンの配位数及び結合長を求めた。その結果、ClとIとでは、Seに対する化学結合の様子が大きく異なることが明かとなった。この違いの原因は、ClとIの電気陰性度が異なっていることにあると考えられる。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ についてパルス中性子散乱実験を行い、分子の構造及び、分子間の配向相関について解析を行った。

構造因子 $S(Q)$ の高波数領域($Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$)でカーブフィットを行い分子の構造を求めた結果、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ と液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ とで分子の形状が異なっていることが分かった。この結果はEXAFSと一致する。液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ は $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ に近い構造をしている。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ については、分子の形状が明かとなったので、さらに分子間の配向についても解析を行った結果、構造因子 $S(Q)$ の測定結果をほぼ完全に再現する分子の配向を求めることができた。

目次

概要	i
§ 1 序論	1
§ 2 実験方法	
2.1 試料作製	18
2.2 EXAFS	20
2.3 中性子散乱	29
§ 3 結果と考察	
3.1 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ の EXAFS	39
3.2 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ の EXAFS	53
3.3 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ の EXAFS	61
3.4 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の中性子散乱による構造因子	64
§ 4 まとめ	86
謝辞	89
参考文献	90

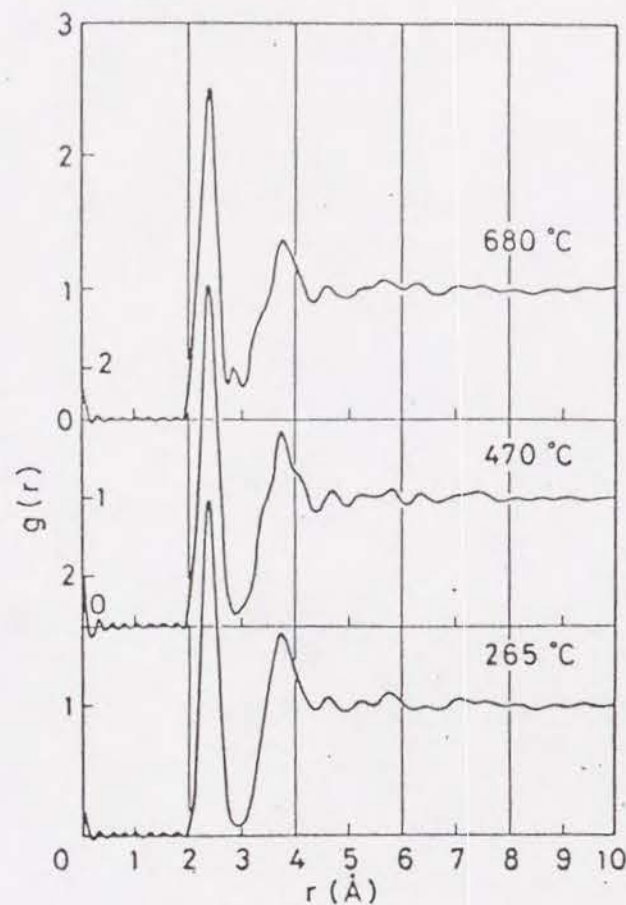
§ 1 序論

本論文では、VI族元素（カルコゲン）であるセレン（Se）とVII族元素（ハロゲン）の塩素（Cl）・臭素（Br）・ヨウ素（I）との混合系を対象として、その構造について議論する。まずこの序論では、液体Se及び、液体Seに少量のハロゲンを添加した物質についてこれまでに行われている研究をまとめる。

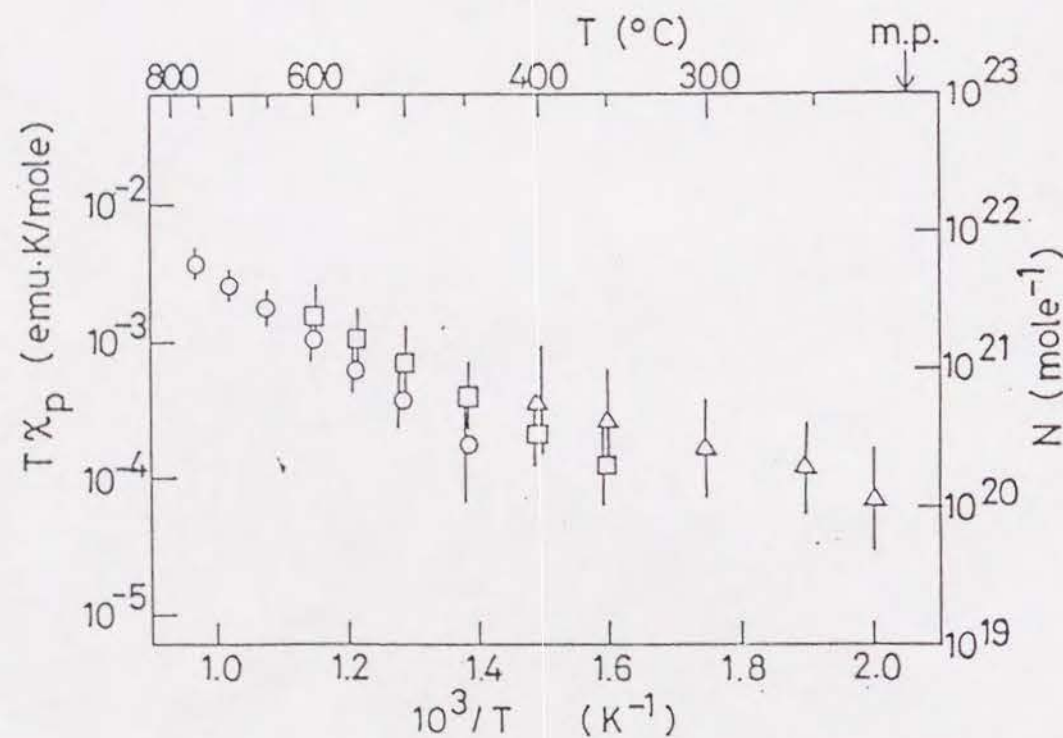
Seは、最外殻電子配置 $4s^2 4p^4$ をもつ。Seが化学結合する際には、s電子は4p電子に比べてエネルギーが低く結合には寄与しない。一方4個のp電子は、2個の電子は対をなして1つの軌道に入り孤立電子対（LP）となり、残りの2個が1個ずつp軌道に入って不対電子となる。この2個の不対電子が2個の原子で共有されることにより、共有結合が形成される。従って、Seは一般に2配位共有結合を有する。結晶Seでは、2配位で互いに結合したSeが1次元方向にラセン状に伸びた構造を持つ trigonal Se が最も安定である。

液体Seの構造については、中性子回折実験¹⁻³⁾、X線回折実験⁴⁾、広範囲X線吸収微細構造（EXAFS）⁵⁾等の実験が行われている。図1に液体Seの中性子散乱実験により得られた動径分布関数¹⁾を示す。 $r=2.38 \text{ \AA}$ 付近にSe-Se共有結合による第1ピークがみられる。第1ピークと第2ピークとの中間の範囲では、 $g(r)$ は0に近い値となっており、よく分離されている。 $4\pi r^2 \rho g(r)$ の第1ピークの面積から求めたSe原子の配位数は、265°C、470°Cでは2.0、680°Cでは多少減少するが1.9という値を持っており、Seの鎖構造が液体状態でも保たれていることが示される。

Se原子鎖の端は、1配位のセレン原子となっていると考えられる。



第1図 中性子散乱により得られた液体Seの動径分布関数。



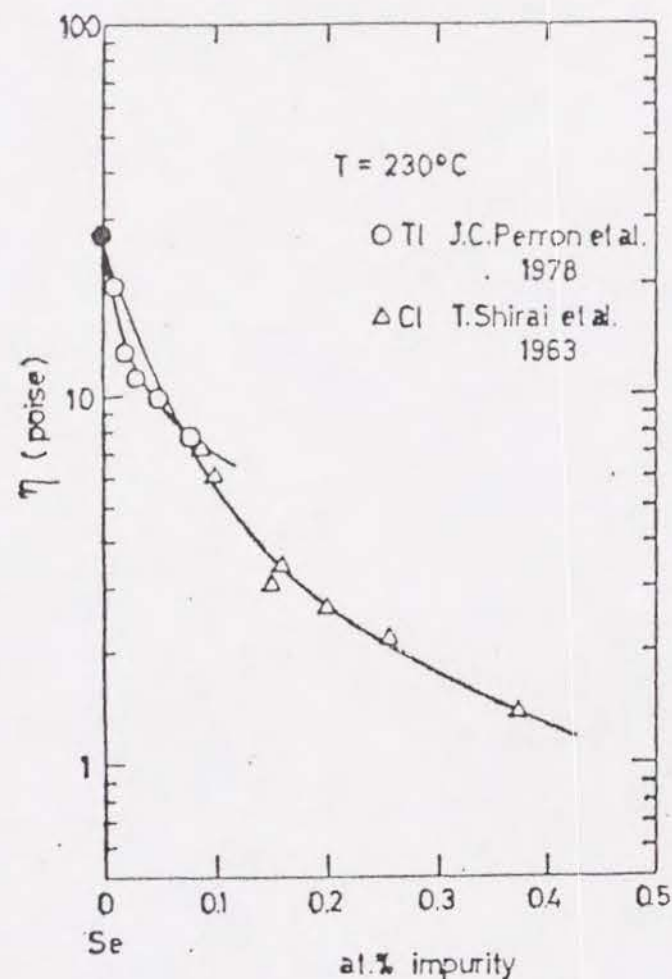
第2図 様々な測定から推定した液体SeのC10欠陥の数密度¹²⁾。○：帯磁率の常磁性成分。△：粘性。□：光吸収係数。

この端のSe原子は共有結合を1つしか持っていないため、不対電子が1個有り、欠陥状態となっている。この欠陥は、 C_1^0 と呼ばれている。Cは、S、Se等のカルコゲンを表し、下付きの1は1配位であること、上付きの0は電荷が0であることを表している。 C_1^0 状態のSeは、それが持つ不対電子のスピンのため静帯磁率、E S Rに寄与する。従って、液体Seの帯磁率を測定することにより C_1^0 の密度を求めれば、Se鎖の長さを求めることができる。また、粘性 η は原子鎖の長さ Z と、

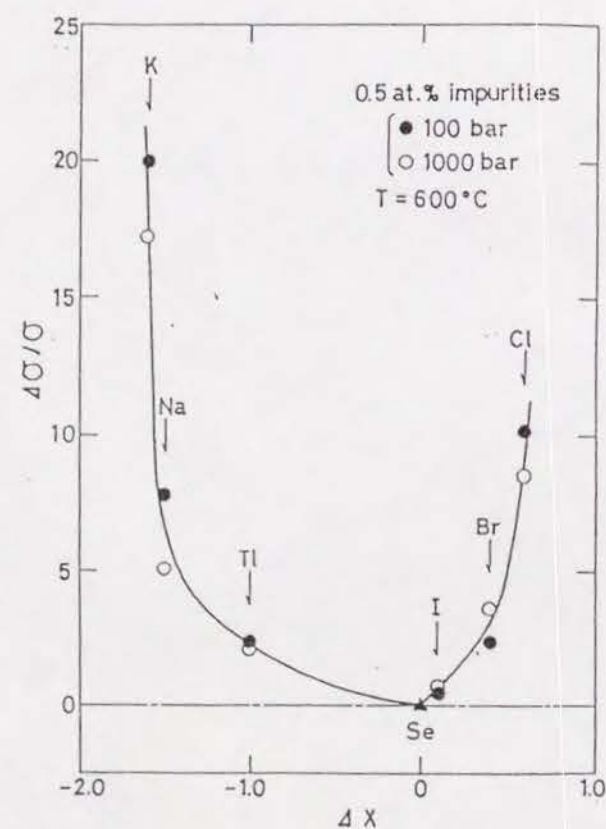
$$\eta \propto Z \exp(v^*/v_f) \quad (1)$$

の関係がある⁶⁾。ここで、 v^* は原子が移動するために必要な最小の体積、 v_f は1原子当りの体積であって、高温では、 v^*/v_f は0に近い値を持つ。この関係式を使って、粘性の測定によっても鎖長を求めることができる。これまでに、帯磁率⁷⁻⁹⁾、N M R^{8,10)}、E R S¹¹⁾の測定が行われている。図2にHosokawa¹²⁾が帯磁率から求めた液体Seの C_1^0 欠陥の数密度の温度変化を示す。図より鎖の長さは、融点直上で数万個、700 °Cで300個程度と見積られている。図2には融点近傍の粘性測定による結果⁶⁾も示されているが、両者の一致はよい。またこの図から、 C_1^0 を生成する活性化エネルギーは約0.7 eVと求められている。活性化エネルギーの値はE S Rによって求められた値とほぼ同じである。

このような鎖構造を持った液体Seに、1価元素であるハロゲンを添加すると、種々の物性に変化がみられることが知られている。図3には、塩素を添加したときの液体Seの粘性の変化^{6,13)}を示している。液体Seは、わずか0.4 at%塩素の添加により、粘度が1/20に減少する。



第3図 液体Seに塩素及びタリウムを添加したときの粘性 η の変化⁶⁾。



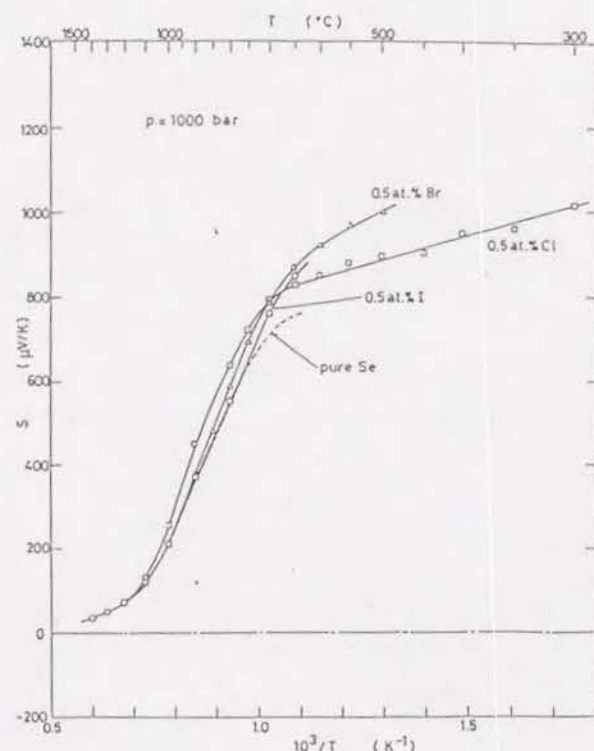
第4図 種々の不純物を液体Seに添加したときの電気伝導度の増加の割合。Seと不純物との電気陰性度の差についてプロットしている¹⁵⁾。

式(1)から、この粘性の変化は、Se鎖が塩素の添加により切断されて短かくなっていることを示唆している。

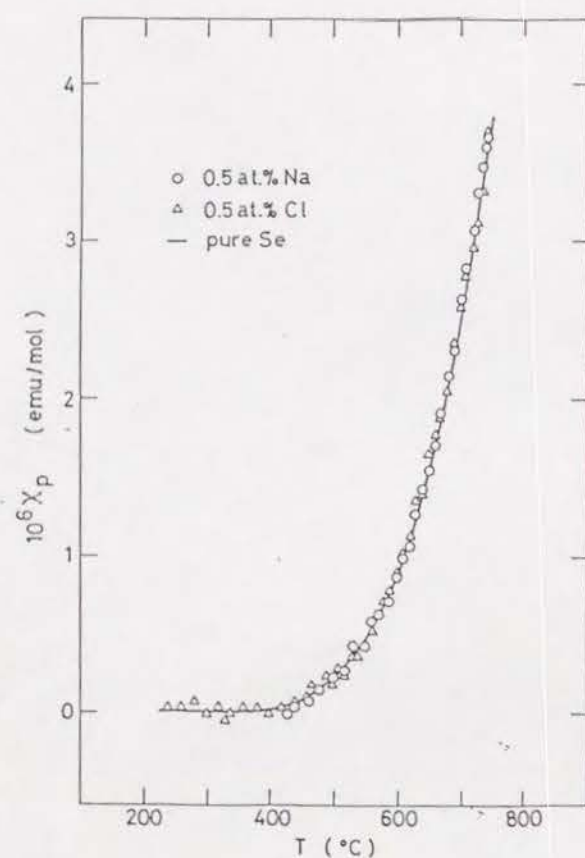
また図4は液体Seに種々の0.5at.%の不純物を添加したときの電気伝導度の変化^{14), 15)}を、不純物とセレンの電気陰性度の差に対して図示したものである。図から分かるように液体セレンの電気伝導度は、ハロゲン添加によって増大し、また伝導度の増加量は、不純物とセレンの電気陰性度の差が大きいほど大きくなる。さらに図5は、液体セレンにハロゲン元素を添加したときの熱電能の変化¹⁵⁾の様子を示したものである。純粋なセレンは正の熱電能を示し、ホールが主なキャリアーとなっていることが分かる。なおSeの融点(217°C)に近い温度範囲で熱電能の値が示されていないのは、酸素などの不純物の影響が大きく正確な値が不明であるためである。液体Seに、0.5at.%のハロゲンを添加することにより、熱電能はさらに大きい正の値を示すようになる。このことは、ハロゲン添加によりSeにホールがドーピングされていることを示している。また熱電能についての結果も、その変化の大きさは、I、Br、Clの順に大きくなり、Seとの電気陰性度の差が大きいほど熱電能の変化も大きい。

一方図6は、液体Seに0.5at.%Clを添加したときの帯磁率の変化¹⁵⁾を示している。この図が示すように液体Seの帯磁率はClを添加しても全く変化せず、 C_1^0 の新たな生成はないことを示している。Cl添加によって C_1^0 ができないことは、ESR測定¹¹⁾からも示されている。

これらのハロゲン添加による液体セレンの物性の変化は次のようにして説明できる。添加されたハロゲンがSe原子鎖に近づくと、ハロゲンの電気陰性度はセレンの電気陰性度より大きいため、セレン



第5図 液体Seに塩素(□)、臭素(△)、ヨウ素(○)を0.5at.%添加したときの熱電能Sの温度変化¹⁵⁾。



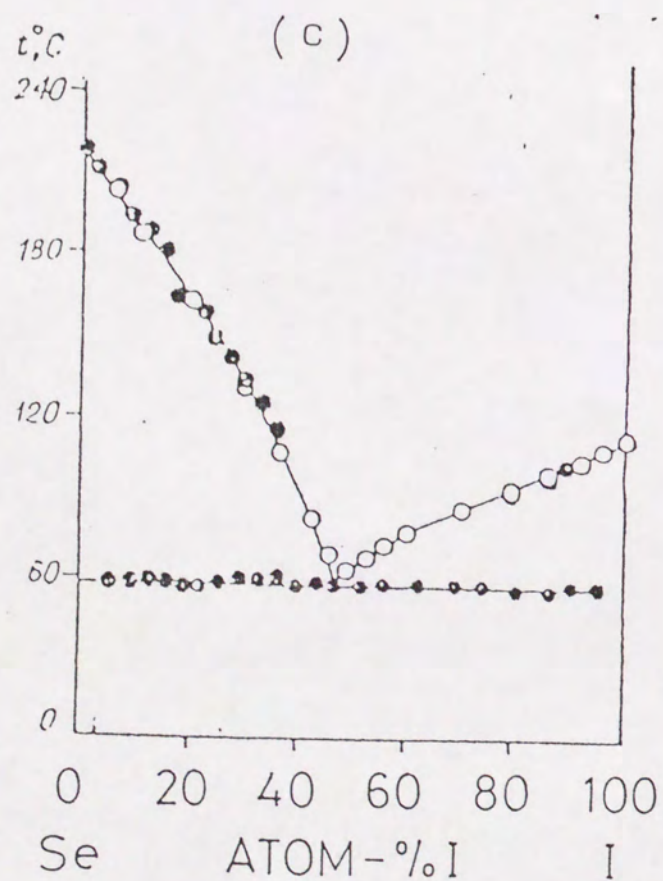
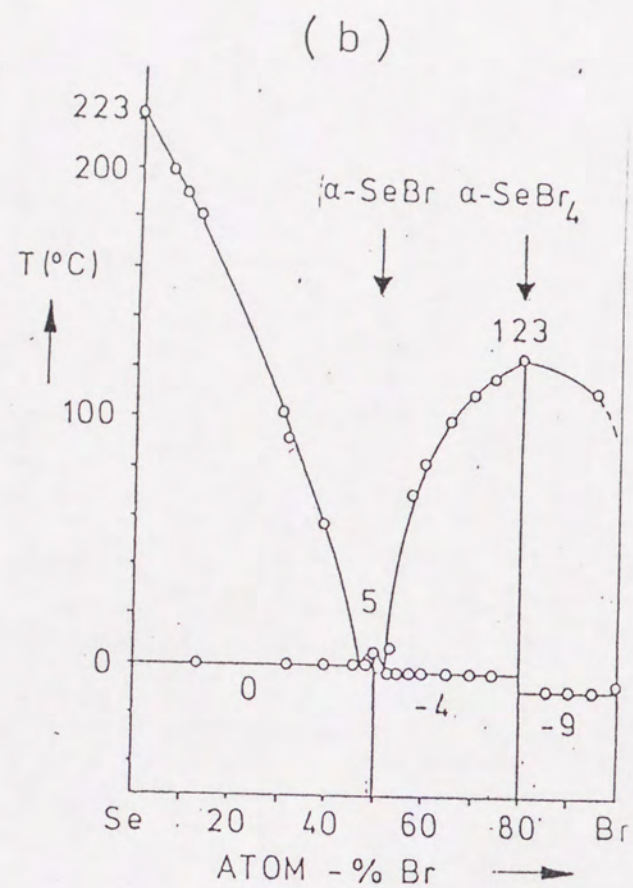
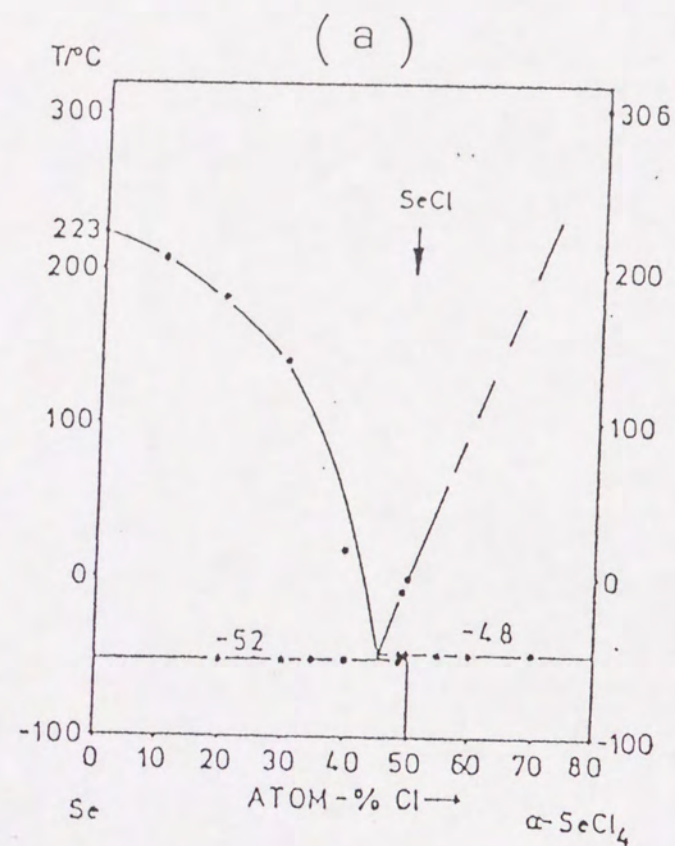
第6図 液体Seに塩素(△)、ナトリウム(○)を添加したときの帯磁率の常磁性成分の温度変化¹⁵⁾。実線は純粋液体Seの帯磁率を示す。

からハロゲンへ電子の移動が生じる。結果として、Se原子鎖は切断されその端にX原子が終端子として結合した構造を持つようになる。

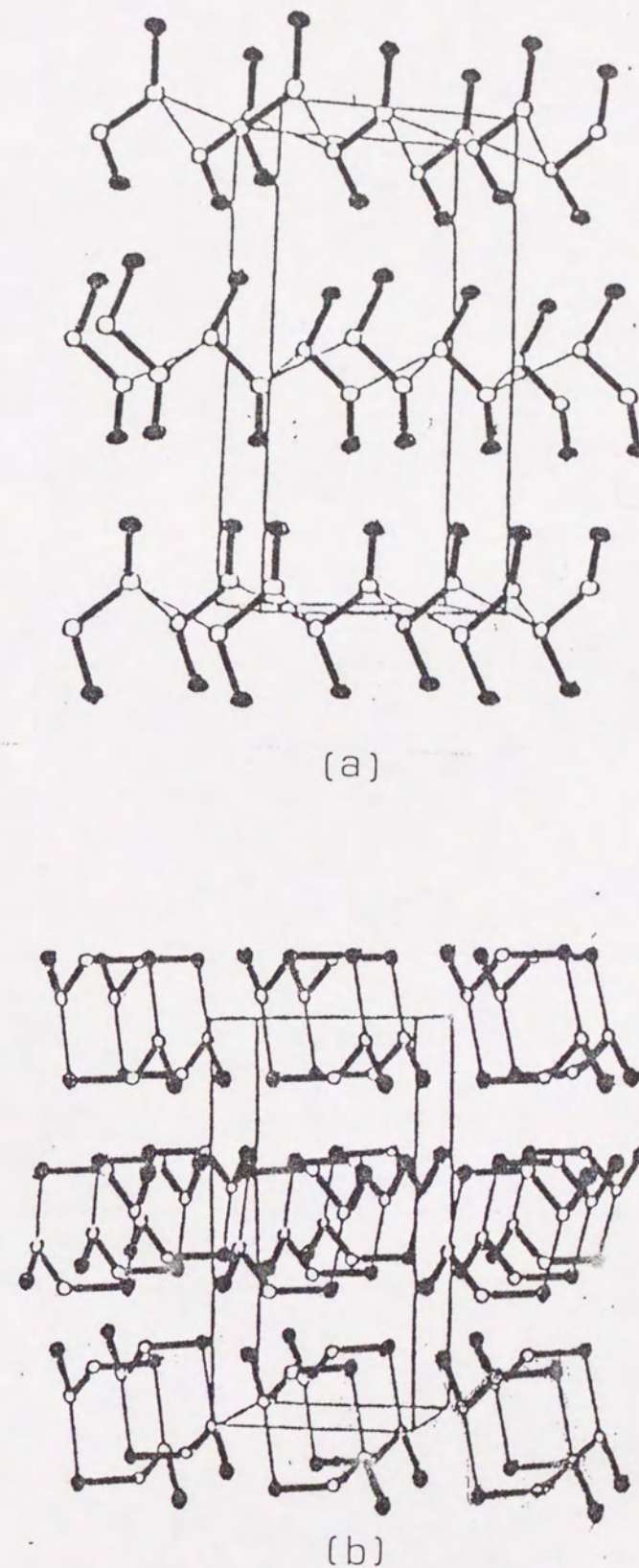
Se原子鎖は、添加されたハロゲン原子により切断されるが、このことが粘性の減少をもたらしていると考えられる。またSeが正の荷電を帯びることは、Se原子鎖にホールがドーブされたことを意味し、電気伝導度の増大、熱電能の正の方向の変化をひきおこす。また端のSe原子は不対電子がハロゲンへ移動するため、不対電子を持たない。従って、Se原子鎖が切断されても帯磁率、E S Rには変化がみられないことになる。

このように、液体セレンへのハロゲン添加により、Se原子鎖は切断され次第に短くなっていく。さらにハロゲンの濃度が高くなった系ではどのようなになっているであろうか。

図7に(a)Se-Cl¹⁶⁾、(b)Se-Br¹⁷⁾、(c)Se-Cl¹⁸⁾混合系の相図を示す。いずれの混合系でもハロゲン濃度の増加とともに融点は急速に低下していき、ハロゲン50%付近の組成で最低の融点を持つ。融点の低下は非常に大きく、Se-Cl系では-52°Cにまで下がっている。Se-Cl系およびSe-Br系では固相にSeCl、SeBr、及びSeCl₄、SeBr₄という化合物が存在する。図8に結晶SeCl及び結晶SeBrの構造¹⁹⁾を示す。結晶はX-Se-Se-X分子からできていることが分かる。このX-Se-Se-Xという分子は、セレン原子鎖がハロゲン添加により切断されて短くなり、ハロゲン濃度が50at%になったときに相当しており、液体状態でもこの形状の分子が存在することが予想される。また、気体状態ではSeCl₂分子が存在している²⁰⁻²²⁾。一方、Se-I系では化合物の存在は知られておらず、固体の構造についての情報もない。また、いずれの混合系についても液体状態での構造については知られていな



第7図 (a)Se-Cl系¹⁶⁾、(b)Se-Br系¹⁷⁾、(c)Se-I系¹⁸⁾の相図。



第8図 (a)結晶 α -SeBr、(b)結晶 β -SeBr及び結晶SeClの構造¹⁹⁾。●はハロゲン原子、○はセレン原子を表す。

い。

セレンへのハロゲン添加による融点の低下・粘性・電気伝導度・熱電能などの物性の変化は、添加する元素がI、Br、Clの順に大きくなることから、ハロゲン原子のSe原子鎖との結合の様子が異なっていることが予想され、ハロゲンの種類、濃度を変化させたときの液体セレン-ハロゲン混合系における分子の構造に興味をもたれる。

また最近の川北²³⁾による液体セレン-ハロゲン混合系の密度測定によれば、Se-Cl系ではCl濃度が50at%付近で単純な混合物とした場合に比べて体積が減少しているが、液体Se-I系ではこのような体積の減少はみられない。ハロゲン50at%の組成で融点が非常に低くなっている状態に於て、分子間にどのような力が働き、どういう配置を取っているかにも興味をもたれる。

そこで本研究では、液体セレン-ハロゲン混合系について、液体中の分子構造、また分子間の配向相関について調べるため、種々の組成の液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ 、及び液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ についてSe-K吸収端近傍の広範囲X線吸収微細構造(E X A F S)測定、及び液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 試料についてはパルス中性子散乱実験を行った。

液体の構造の研究を行うとき、一般には高い温度での測定が必要であり、結合長の変化、原子の熱振動により精度の高い結果を得るのは困難である。これに対し、液体セレン-ハロゲン系では、室温程度の低い温度での測定が可能であり、構造について詳しい情報が得られることが期待される。

次に、本研究で用いた測定手段であるE X A F Sと中性子回折について簡単に述べる。

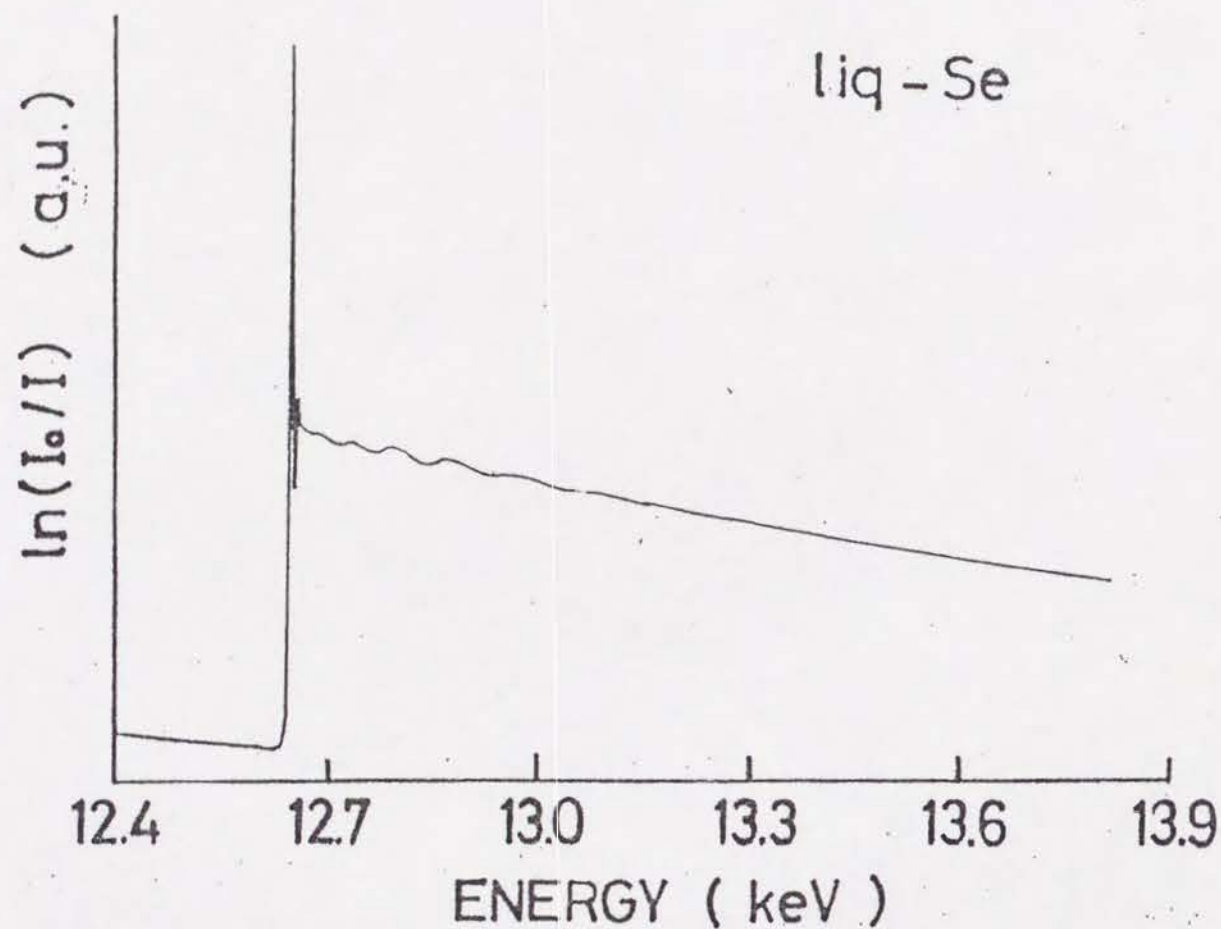
物質によるX線の吸収係数のX線のエネルギーに対する変化を測定すると、図9のように物質を構成する元素の吸収端より高エネルギー側でX線の吸収係数に振動構造がみられる。この現象をX-ray Absorption Fine Structure(X A F S)と呼ぶ。X A F Sのうち吸収端から50eVまでの領域はX-ray Absorption Near Edge Structure(X A N E S)、X A N E Sより高エネルギーの領域をExtended X-ray Absorption Fine Structure(E X A F S)と呼んで区別している。

X A N E Sは原子の吸収端程度のエネルギーの光子に対する吸収の変化であり、原子の電子状態、あるいは励起子状態を反映しているといわれている。一方E X A F Sはより高エネルギーの光子に対する現象であり、光吸収により生じた光電子が周囲の原子によって散乱されることを考えなければならない。E X A F Sが生じる原因は定性的には次のように考えられている。

原子による光の吸収係数 μ は次の式(2)で与えられる。

$$\mu \propto |\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2 \quad (2)$$

$|i\rangle$ 及び $|f\rangle$ は原子の始状態と終状態である。始状態は内殻の電子を含み、終状態は光吸収により放出された光電子を含んでいる。光電子は球面波として広がって行くが、周囲に原子があると散乱され再び中心の原子の所に戻ってくる。この散乱波との干渉により μ に振動がみられるようになる。E X A F Sに関する理論は、Stern²⁴⁾、LeeとRebdry²⁵⁾、Sternら²⁶⁾、AshleyとDoniach²⁷⁾等によって発展させられてきた。ここでは、その結果だけを示す。E X A F Sのように光電子のエネルギーが十分高いときには、電子が周辺の原



第9図 Se-K吸収端付近での液体Se (250 °C) のX線吸収係数のエネルギーに対する変化。

子によって1回だけ散乱されることを考えればよく、EXAFS関数 $\chi(k)$ を μ と孤立原子による光吸収係数 μ_0 とにより次のように定義したとき

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (3)$$

$\chi(k)$ は次のように与えられる²⁸⁾。

$$\chi(k) = \sum_j N_j B_j(k) Q_j(k) e^{-2R_j/\lambda} \times \frac{\sin(2kR_j + \delta_j)}{kR_j^2} \quad (4)$$

但し k は光電子の波数であり次の式(5)で与えられる。

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$$

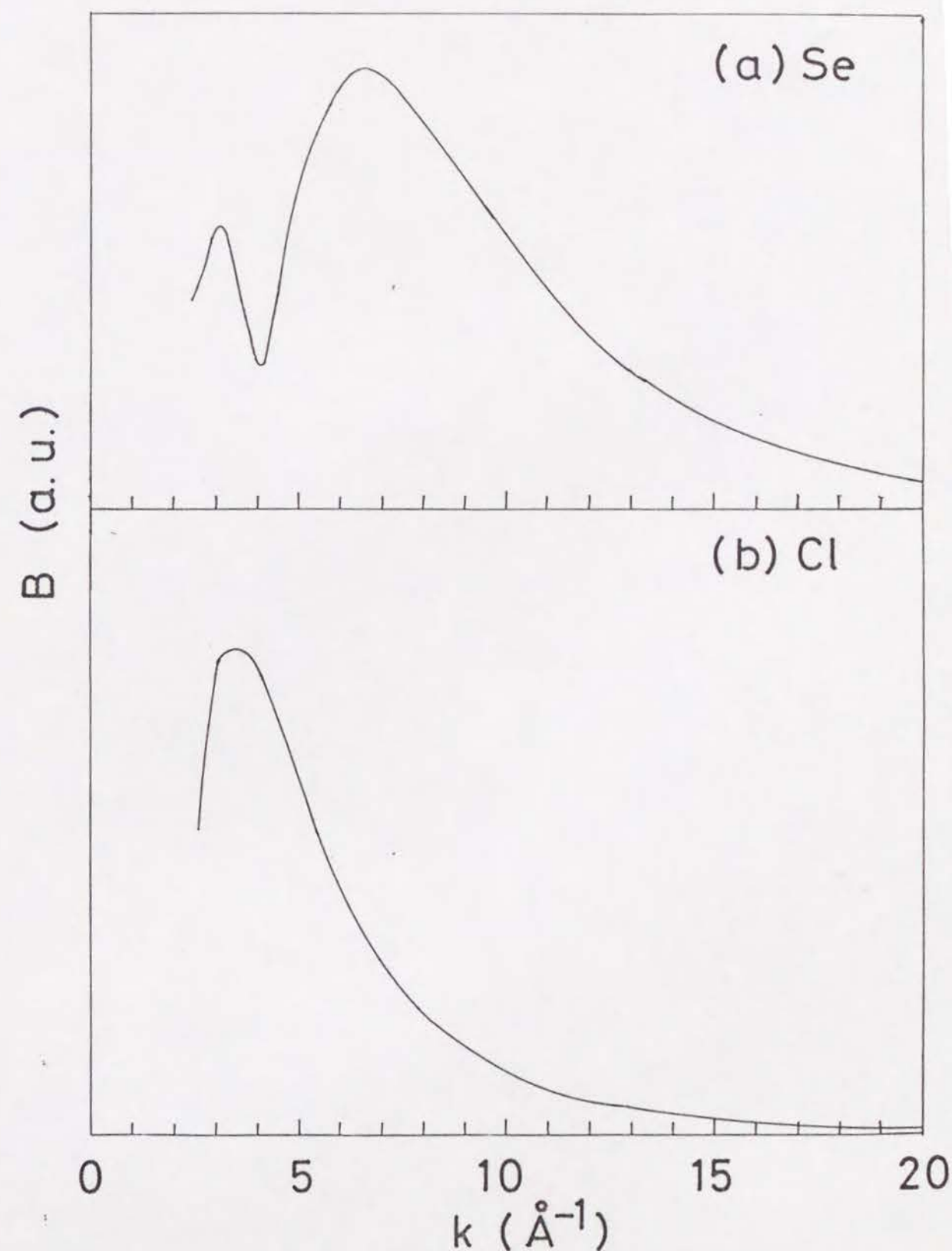
E_0 は吸収端のエネルギーである。また、 j は中心原子の周りにある原子につけた番号である。 N_j 、 R_j は j 原子の配位数、及び中心原子との距離である。 $B_j(k)$ は j 原子によって電子が後方散乱されるとき散乱振幅である。後で述べるように $\chi(k)$ の式に因子 B が含まれていることにより、EXAFS では周辺原子の種類を区別することもできる。干渉を表す \sin 関数の中で $k \cdot R$ に因子 2 が付いているのは、光電子が R の距離を往復した後に干渉しているからである。位相に含まれている $\delta_j(k)$ は光電子が散乱されることによって生ずる位相シフトを表している。位相シフトには、中心原子によるものと、周辺原子によるものの2つの成分がある。また $Q(k)$ は、原子間距離のゆらぎによる効果を表している。 R_j の分布がガウシアン時には、Debye-Waller 因子の形 $\exp(-2k^2\sigma^2)$ とかくことができる。 λ は光電子の平均自由行程である。

この式を基に測定結果を解析することにより物質の構造を調べることができる。EXAFSには他の構造解析の手段にはない次のような特徴がある。

第1に、EXAFSは光電子の干渉によって生じるが、光電子の平均自由行程は数Å程度であり、光電子を放出した中心原子周辺の局所的な構造のみがEXAFSに寄与する。またX線のエネルギーを物質中の各元素の吸収端に合わせることによって、各元素の周辺の様子を独立に調べることができる。逆に、EXAFSによって結晶全体の構造を調べることは、困難である。

また、EXAFSでは、中心原子に配位している原子の種類を区別することが可能であることである。これはEXAFS関数の式(4)に電子の後方散乱振幅 $B(k)$ が含まれていることによる。例として、図10にClとSeによる電子の後方散乱振幅²⁹⁾を示す。Clの場合、 $B(k)$ は光電子の波数とともに急速に減衰していくが、Seでは $B(k)$ は7Å⁻¹付近に極大を持っている。従って、配位している原子が異なっていると、 $\chi(k)$ のプロファイルが異なることになり、配位している原子を区別することができる。実際、このことを用いてInuiら³⁸⁾、Tamuraら⁵⁾はSe-Te混合系に於てSeとTeの配位数と原子間距離を別々に求めることに成功している。

一方、EXAFSの低エネルギー側には、原子の電子状態を反映するXANESの領域がある。このことは、光電子の波数の小さい範囲については、EXAFSから情報が得られないことを意味している。波数の小さい領域には、実空間で考えると遠距離の情報、例えば分子間の配向についての情報が、含まれていると考えられるが、EXAFSではこのような構造について調べることはできない。



第10図 (a)Seと(b)Clの電子後方散乱振幅²⁹⁾。

また、これまで液体試料についてEXAFS測定を行っても原子のゆらぎ³¹⁾によりEXAFS信号は減衰してしまい詳しい研究はできないといわれていた。しかし、最近の田村らの液体Teについての測定により、液体中であっても原子が共有結合によって結ばれている時には十分なEXAFS信号が得られることが明らかになった。

以上のことから、液体セレン-ハロゲン混合系についてEXAFS測定を行えば共有結合をしている構成分子の構造についての情報を得ることができると考えられる。しかし分子間の配向については他の方法を用いることが必要である。

尚、液体Se-Br混合系については、BrがSeに比べて原子番号が1つ大きいだけであるので、SeとBrの電子後方散乱振幅はほとんど同じであり、EXAFS振動 $\chi(k)$ にたいするSeとBrの寄与を分離することが困難であるので、本研究では詳しい実験を行っていない。

このようなEXAFSの測定には、広範囲のエネルギーを持つ強力なX線源が必要であり、以前には1回の測定に数日も要していた。最近のシンクロトロン放射光の利用技術の進歩により以前より3桁も強力なX線を容易に利用することができるようになった。このため測定時間が数十分ですむようになって、EXAFSは構造解析の強力な手段となってきた。

次に、中性子回折では、運動量移動 $Q \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ 程度の領域までの情報を得ることができる。従って、液体中の分子間の配向相関について理解することができると期待される。実際、三沢は液体ハロゲン^{32, 33)}、四塩化炭素³⁴⁾について、中性子散乱の実験と解析を行い、分子間の相関について知見を得ている。

本研究では、三沢の方法に習って、液体Se_{0.5}Cl_{0.5}、液体Se_{0.5}B

r_{0.5}、液体Se_{0.5}I_{0.5}分子の配向相関を明らかにすることを試みた。

以下、第2章では、試料作製、EXAFS及び中性子散乱の測定方法、また最も基本的な結果であるEXAFS振動 $\chi(k)$ と中性子散乱による構造因子 $S(Q)$ の導出方法を述べる。第3章ではEXAFSと中性子散乱実験により得られた結果をまとめた後、液体セレン-ハロゲン混合系の構造について考察する。

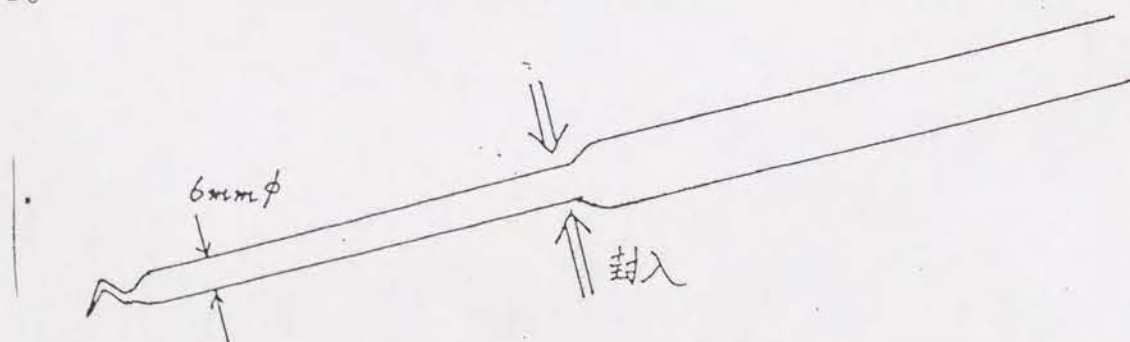
§ 2. 実験方法

2.1 試料作成

液体セレン-ハロゲン混合系の試料は、いずれもガラス製の反応容器を用いて原料を加熱・反応させることにより得た。実際の手順は次のようである。

液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ は、 $0 < x < 0.5$ の組成では単体 Se (粒状、99.999%) と SeCl (液体、99%)、 $0.5 < x < 0.8$ の組成では Se と SeCl_4 (粉末、99.5%) とを反応させることにより得た。液体 SeCl は、分解しやすく、空気中の水分により、 SeCl_2 、 Cl_2 に分解する。これを防ぐため、ドライアイスとエタノールを寒剤として用いて脱水し、Ar を、手袋つきのプラスチックの袋 (無菌バック) につめて、この雰囲気の下でとりあつかった。まず、 SeCl を図 1.1 のような、ブレーカブルシール付きの管中に一旦真空封入する。このブレーカブルシールの重さを秤り、 SeCl の量を求める。Se の必要量を秤り、 SeCl のブレーカブルシールと一緒にガラス管中に真空封入する。

この後、ブレーカブルシールを割って、Se と SeCl を混ぜ合わせ、 150°C で 1 日程度保つことにより、一様な液体を得るので、除冷する。



第 1.1 図 SeCl_4 、 SeBr_4 を秤量するために用いたブレーカブルシール。

SeCl_4 は SeCl よりさらに水と反応し易いので、雰囲気湿度を下げるため、液体窒素で脱水した He ガスを用いた。 SeCl_4 は一度サンプルビンに小分けしてとり出し、秤量したのち、必要量の Se とともにガラス管に真空封入する。この後、 150°C に加熱すると Se と SeCl_4 はしだいに反応し、やはり一様な液体となる。しかし、 SeCl_4 に近い組成では、溶解する前に分解してガス圧が高まり、測定セルを壊してしまうので、実験を行うことができなかった。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ も同様に、Se と SeBr_4 (粉末 99.5%) とを反応させて得た。 SeBr_4 も不安定な化合物である。 SeCl_4 の場合と同じ方法で、Se と一緒に真空封入し、加熱反応させる。

$\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ は、単体の Se と I (粉末 99.8%) とを反応させて得た。やはり、Se と I とを同じガラス管に真空封入して加熱することにより得られる。単体の I は蒸気圧が高く揮発しやすいので、真空封入のさいは、やはり液体窒素などで冷やしながらかう必要がある。

これらの試料は、液体状態では一様に混じり合うが、固体状態では 2 相に分離してしまうものが多い。そこで、測定容器に組成を変化させずに移せるように、可能なものは、容器に直接ガラス管をつぎ足し反応させた。

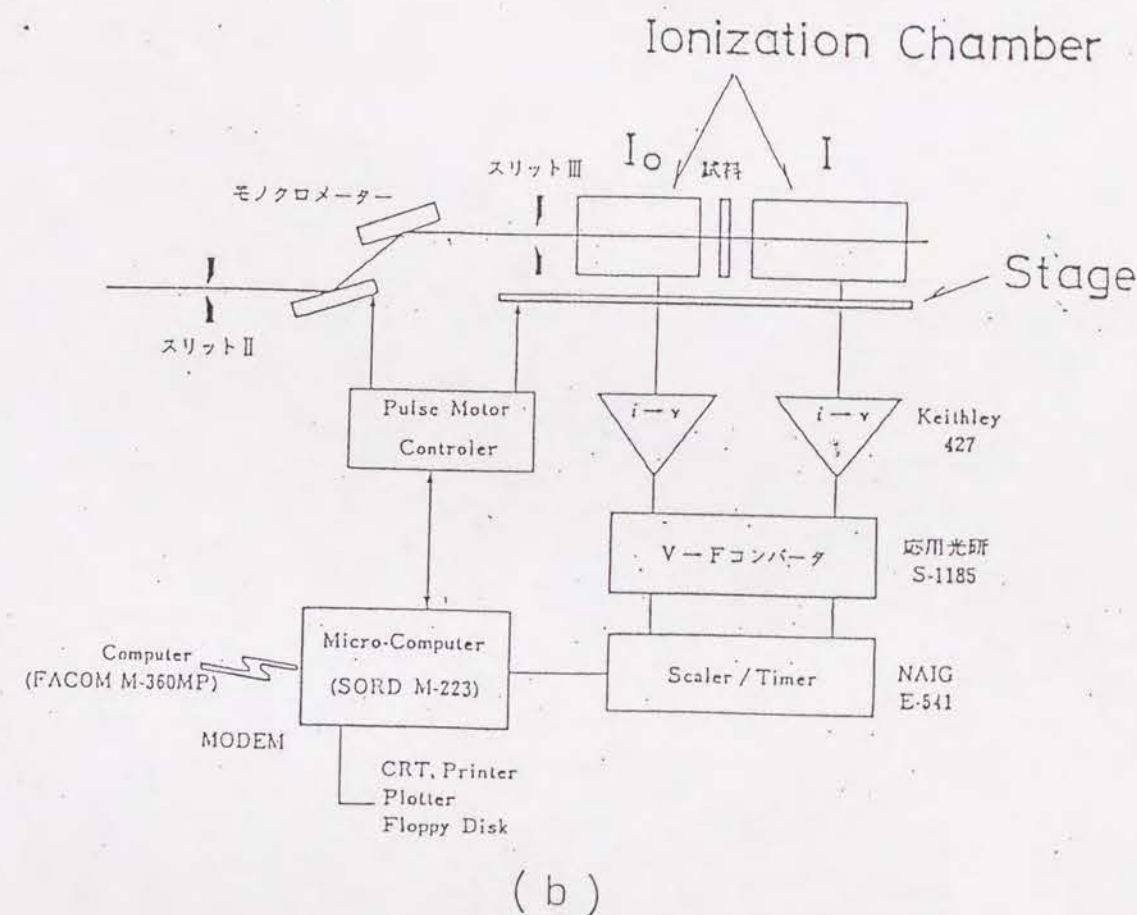
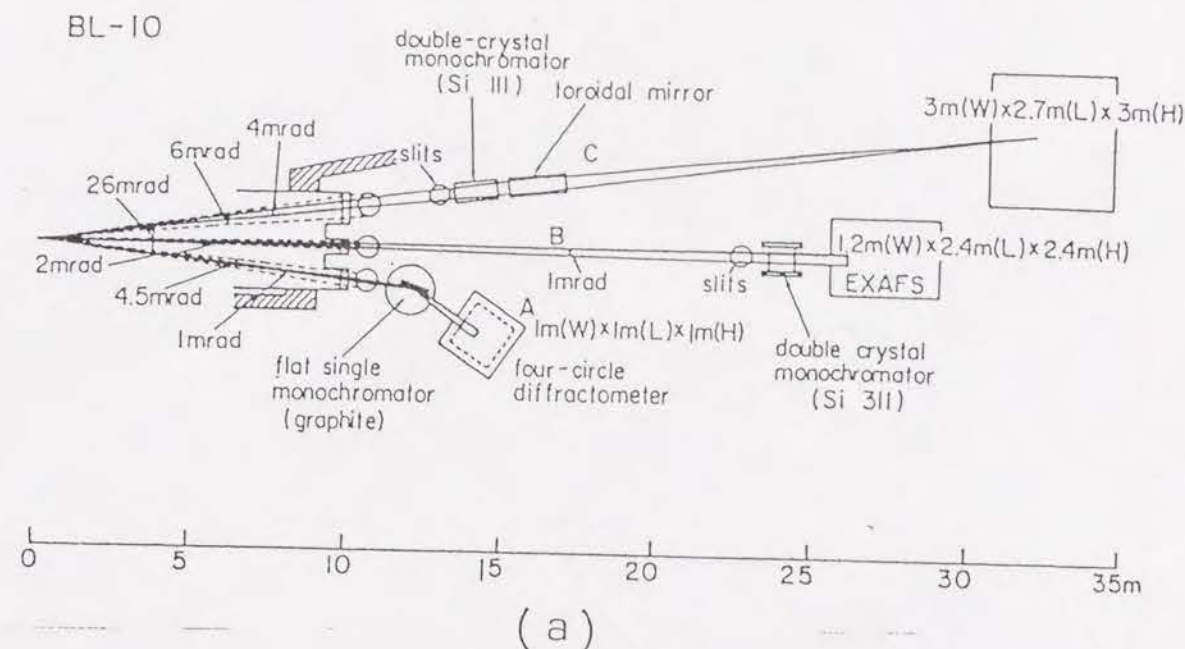
このようにして試料を作製するときの組成の誤差には、原料をはかりとるとき誤差、真空封入などの操作の際に、揮発により失われるための誤差などが考えられる。本実験では、組成のずれは最大限に見積って 1% 以内であると考えられる。

2.2 EXAFS 測定

液体試料のSe-K吸収端でのEXAFS測定は高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリーのBL10Bステーションに設置されているEXAFS分光計を用いて行った。このステーションの概略³⁵⁾を図12に示す。Bending Magnetによって曲げられる電子あるいは陽電子から発生したX線はSi(311)面のチャンネルカットモノクロメータで単色化され、スリットでしぼられた後試料に入射する。チャンネルカットモノクロメータでは、波長を変えるために結晶を回転させると、モノクロメータからの出射ビームの高さが変わってしまう。このビーム位置の変化を打ち消すために、試料及び検出器などが乗っているテーブルもマイクロコンピュータの制御により連動して動くようになっている。Se-K吸収端近傍のエネルギーでの入射X線の強度は、シンクロトロンの電子または陽電子のエネルギーが2.5 GeV 電流300 mAのとき、 $1 \times 3 \text{ mm}^2$ のビームで 10^9 photon/sec 程度である³⁶⁾。

試料によるX線の吸収は、試料の前後にイオンチャンバーをおき、入射X線の強度 I_0 と試料を透過後のX線の強度 I を測定し、 $\log I_0/I$ を計算することにより求めた。

イオンチャンバーで検出に用いる気体は次のようにして決める。 I_0 用のイオンチャンバーからは試料へX線が透過しなければならないので、 I_0 用には、X線の吸収率が30%程度になるようにAr85% N₂ 15%の混合物を用いる。また、モノクロメータがチャンネルカット型であるため、必要なエネルギーのX線だけでなくその高調波も入射して来る。この高調波が混じることによるスペクトルのひずみを少なくするため、 I 用のガスは、高調波のエネルギーでの検出率を



第12図 フォトンファクトリーBL10Bビームラインに設置されているEXAFS分光器の概略³⁵⁾。(a)ビームライン、(b)X線吸収係数の測定系。

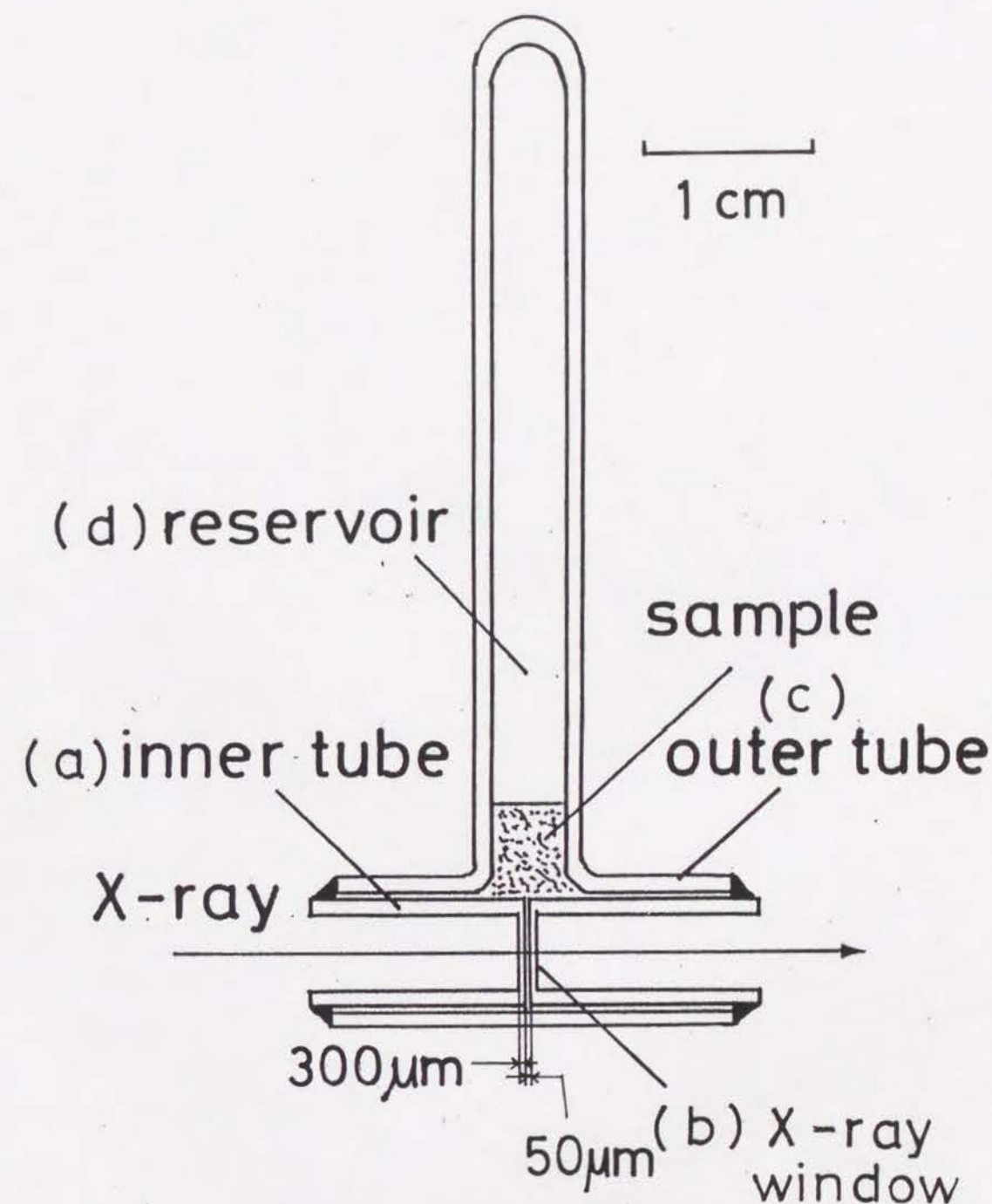
できるだけ低くし、Se-K吸収端のエネルギーではほぼ100%検出するようにArガスを用いた。

イオンチャンバーからの電流出力は、前段増幅器で電圧に変換増幅したのちV-Fコンバーターを通して、カウンタにより積算する。実際の測定では、モノクロメータの角度をステップスキャンし、X線のエネルギーを12.4~13.8KeVまで変化させながら、X線強度 I_0 、 I の積算値をマイクロコンピュータにとり込む。本実験では、エネルギー1点の積算時間は1秒とし、全体で500点のデータを得るのに約17分要した。

EXAFS測定で得られるスペクトルのS/N比が最も良くなるのは試料によるX線吸収 μt （吸収係数×厚さ）の吸収端前後での $\Delta \mu t$ が1前後であるときである。液体セレン-ハロゲン混合系でこの条件が満たされるのは厚さ t が50~100 μm のときである。したがって実験ではこのように薄い液体の試料を一定の温度に保たなければならない。また試料容器は十分X線が透過するように作られていなければならない。さらにセレン-ハロゲン混合物は化学反応性に富んでいるので、試料と反応しない材料で作らなければならない。

そこで、田村ら⁵⁾により、液体Se-Te混合系などの測定に用いられた測定容器及び、これまでゼオライト粉末の測定に用いていたガラス製の容器を参考に図13のような石英ガラス製の測定容器を作製した。

測定を行う部分は2重の石英管からできている。内側の管(a)は内径4mm外径6mmで、一端を閉じ、この底の部分(b)を研磨粉を用いて両面が平行になるように削る。この部分をX線を通す窓として用い



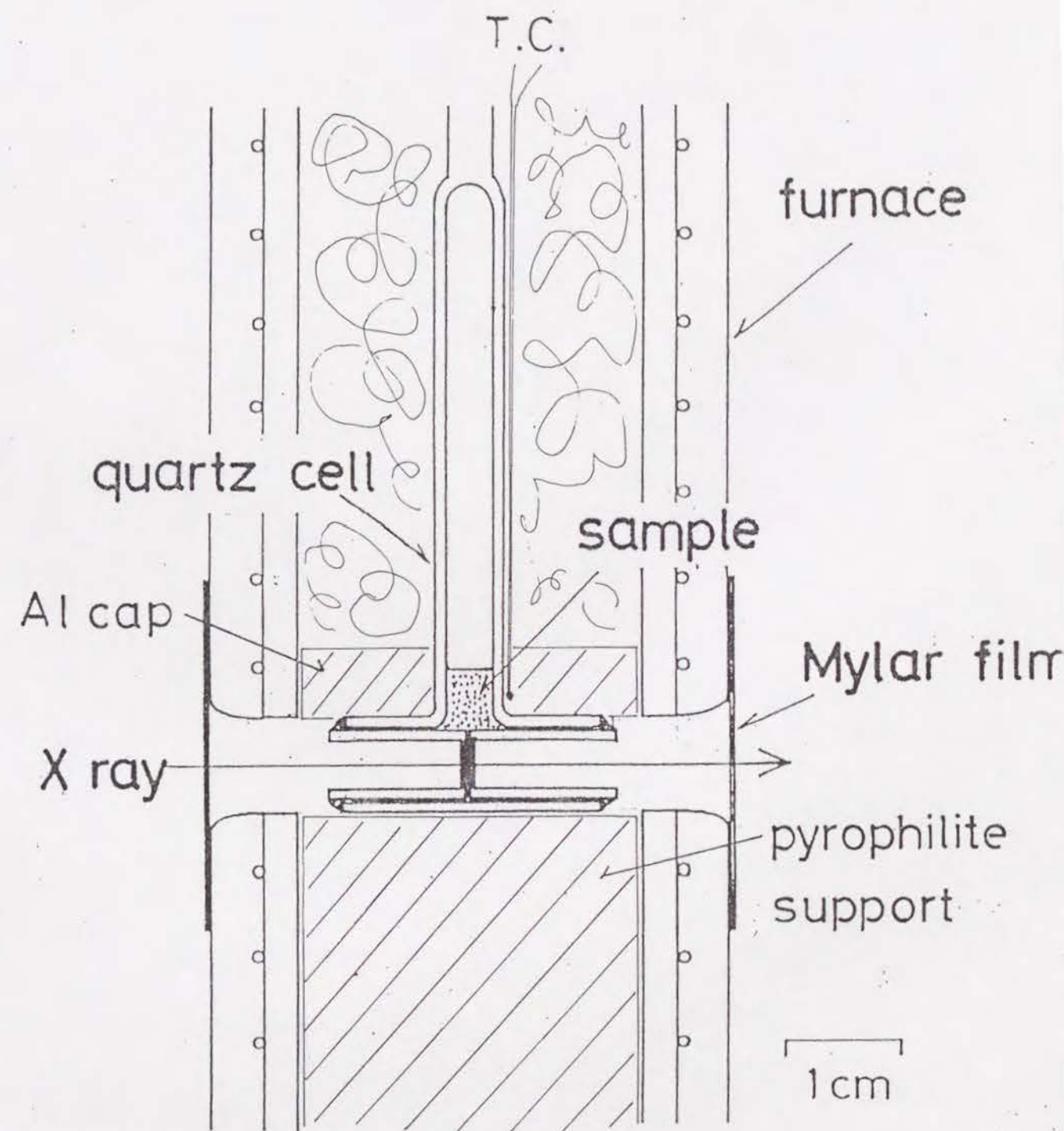
第13図 液体試料のEXAFS測定に用いた石英製試料容器。

た。窓の厚さは、X線が十分に透過するように300 μm 以下とした。

この石英管2個を、内径6 mmの石英管(c)内に窓が向かい合うようにさし込み縁の部分を融着する。窓と窓の間のすきまの部分が、試料の測定部となる。測定部の厚さを必要な値とするため、直径1 mmのグラファイト棒を必要な厚さに研磨したものをスペーサーとして用い、石英管を融着するとき窓の間にはさんでおく。このグラファイトは容器の完成後加熱し燃焼させることにより取り除いた。この方法を用いても技術的な問題から、測定部の厚さには1割程度の誤差があると考えられるが、実際に測定を行った結果、EXAFSのシグナルには、それほど影響を与えることはないようである。

容器の外側の管は、試料の導入のためT字(d)にしてある。この部分に試料を真空封入した後、加熱して溶かし測定部へ流し込んだ。しかし、 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ の一部の試料は粘性が高く、せまいすきまに入りにくかったので、試料を真空封入するさいに、Arガスをブレーカブルシールにつめたものも一緒に封入しておき、試料を溶かした後、ブレーカブルシールを割ることにより、Arガスの圧力を利用して、測定部へ圧入した。また、Se-I混合系は、融解のさいの膨張が大きいので、一度容器の中で試料が固まってしまうと、次に溶かすとき、容器が壊れてしまう。これを避けるため、試料の融解と測定部への導入は、測定の直前に行った。各試料の測定の前には、容器を透過するX線の写真を取り、試料が測定部を満たしていることを確かめた。

試料の加熱にはニクロム線をアルミナ製の炉心管に巻いたヒーターを用いた。図14に測定時のセッティングを示す。容器は、パイロフィライト製の台と、温度が一様になるようにアルミ製の覆いと



第14図 EXAFS測定時の液体試料のセッティング。

で固定した。また、ヒーターと容器との間にはカオールをつめ、またヒーターの窓にはマイラ膜を張って空気の対流が起こらないようにした。試料の温度は、容器に直接とりつけたアルメルクロメル熱電対により測定し、比例制御によりヒーターをコントロールした。EXAFS測定中の温度の変化はおよそ0.5℃以内であった。

EXAFS測定は、各々の試料の液相線近傍の温度領域で行った。測定試料と温度を表1にまとめておく。

EXAFS測定により図9のようなX線吸収スペクトルが得られるが、このデータからEXAFS振動 $\chi(k)$ を求めるための方法を以下に示す³⁰⁾。

(1) X線モノクロメータのエネルギーの校正を行う。測定したSe K吸収端で、吸収 μt が、X線吸収のとび $\Delta\mu t$ の1/3だけ増加した点を実際の吸収端であると決め、この点のエネルギーがSe K吸収端のエネルギーである12.658keVとなるようにモノクロメータの角度を補正する。

(2) バックグラウンド等の差引

EXAFS測定で求められるX線吸収には、Se K吸収端による吸収だけでなく、容器や試料の、よりエネルギーが低い吸収端による吸収も含まれている。これらの不要な寄与をとりのぞくため、X線吸収スペクトルの吸収端より低エネルギーの部分を、 $\mu t \propto E^{-3.5}$ の曲線でフィットし(Victoreen fit) この式を吸収端より高いエネルギー部分で引き算する。

(3) 孤立原子による吸収 μ_{at} を求める。

EXAFS振動 $\chi(k)$ は、孤立原子による吸収 μ_{at} を用いて

第1表 EXAFS測定を行った試料の組成と測定温度。測定を行った吸収端。

System	Composition	Temperature(°C)	Edge
Se-Cl	Se _{0.9} Cl _{0.1}	220, 165	Se K-edge
	Se _{0.8} Cl _{0.2}	210, 180	
	Se _{0.7} Cl _{0.3}	160, 130	
	Se _{0.6} Cl _{0.4}	100, 70, 50, R.T.	
	Se _{0.5} Cl _{0.5}	80, 50, R.T.	
	Se _{0.4} Cl _{0.6}	110, 80	
	Se _{0.33} Cl _{0.67}	180, 100, 50	
Se-I	Se _{0.9} I _{0.1}	275	Se K-edge
	Se _{0.75} I _{0.25}	150, 125	
	Se _{0.5} I _{0.5}	90, 60	
	Se _{0.8} I _{0.2}	95, 80	
Se-Br	Se _{0.5} Br _{0.5}	R.T.	Se K-edge Br K-edge

$$\chi(k) = \frac{\mu_t - \mu_{ot}}{\mu_{ot}} \quad (6)$$

で定義される。 μ_t を 3 次のスプライン関数で平滑化した値で μ_{ot} を近似した。

最後に、光電子の波数を式(5)で求め、式(6)を計算することにより、 $\chi(k)$ を得る。

また $\chi(k)$ を次式でフーリエ変換することにより、Se原子周辺の動径分布関数を得ることができる。

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} w(k) k \chi(k) e^{i2kr} dk \quad (7)$$

この式で $w(k)$ は、積分範囲が有限であるため、偽のピークが生じるのを防ぐため導入された窓関数である。本研究では $w(k)$ として Hanning 窓

$$w(k) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[1 - \cos\left(\pi \frac{k - k_{min}}{k_1 - k_{min}}\right) \right] & (k_{min} \leq k \leq k_1) \\ 1 & (k_1 < k < k_2) \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos\left(\pi \frac{k - k_2}{k_{max} - k_2}\right) \right] & (k_2 \leq k \leq k_{max}) \\ 0 & (\text{other wise}) \end{cases} \quad (8)$$

を用いた。 k_{min} と k_{max} は典型的には、各々 3 \AA^{-1} 及び 16 \AA^{-1} とした。

普通のフーリエ変換と異なり、 $\exp(2ikr)$ と kr に 2 が掛かっているのは、光電子が、原子間を往復した後干渉することによる。

2.3 中性子回折

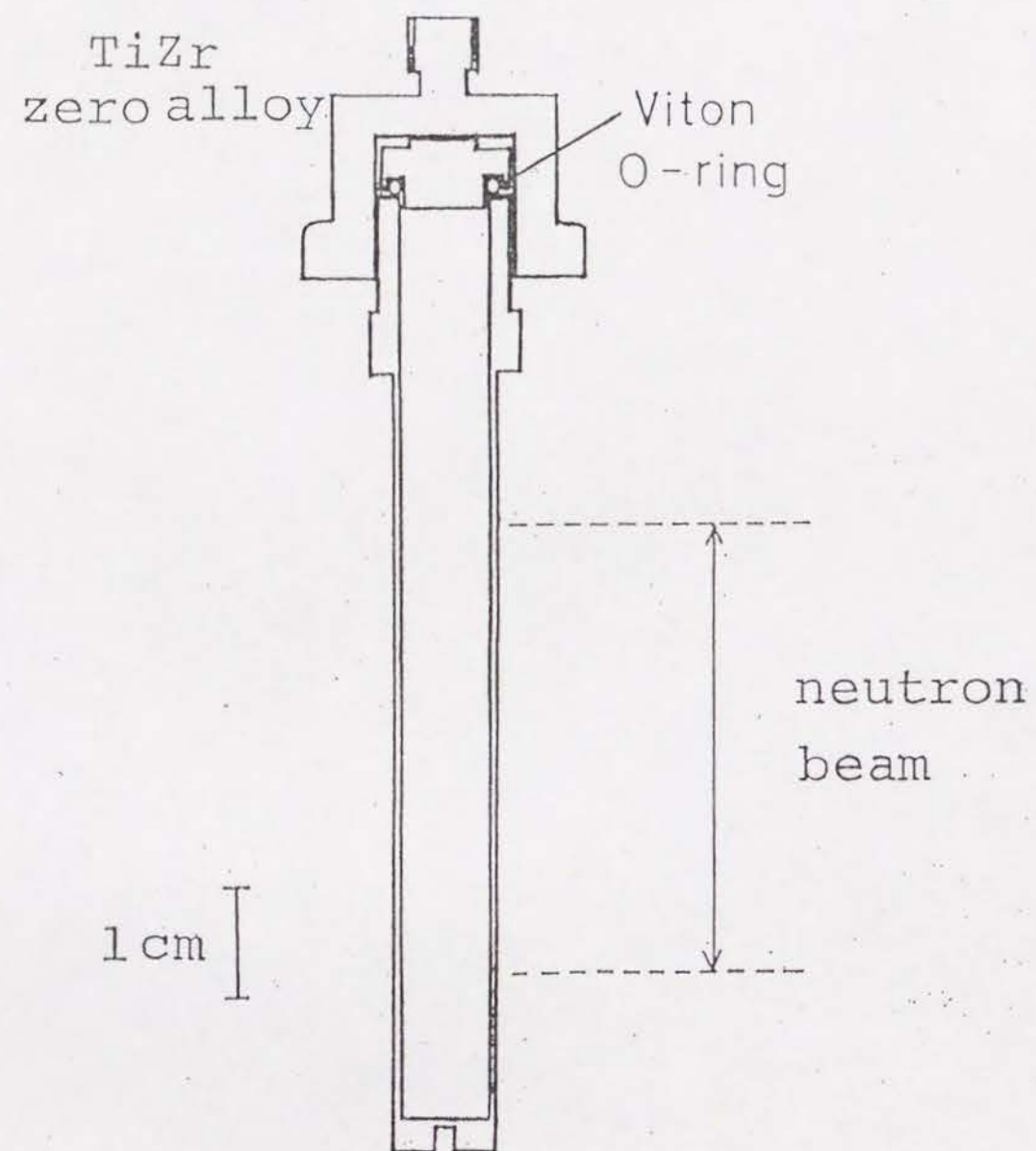
液体試料の中性子回折実験のために、Ti-Zrの null alloy で作られた円筒形の容器を用いた。容器の形状を図15に示す。null alloy は中性子のコヒーレントな散乱断面積 σ_c が 0 となるように配合された合金である。従って、null alloy による中性子の散乱は角度依存性を持たず、容器の散乱・吸収についての補正が容易である。液体セレンーハロゲン混合系は、化学反応性が非常に高い液体であるので、測定中Ti-Zr合金が液体試料と反応しないことを前もって確かめた。使用した容器は、内径8mm、厚さ0.3mm高さ約8cmの円筒形である。容器中の試料の内中性子のビームを散乱するのは、およそ4cmの部分である。

測定した試料と温度は、Se_{0.5}Cl_{0.5}とSe_{0.5}Br_{0.5}が室温。Se_{0.5}I_{0.5}は赤外線加熱炉を用いて融点直上の75℃で測定した。

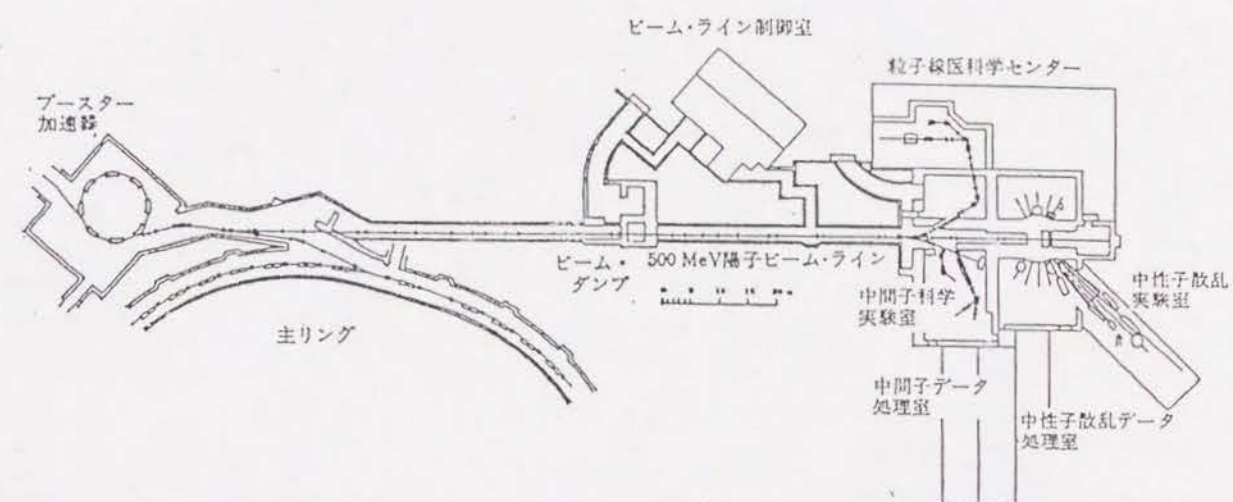
中性子回折実験は、高エネルギー物理学研究所のブースター利用施設(BSF)のスプレッションパルス中性子源に設置されているHIT(High Intensity Total scattering)分光器^{37,38)}を用いて飛行時間分析法により行った。

図16(a)に、パルス中性子源への500MeV陽子ビームラインの概略を示す。陽子シンクロトロン入射用のブースターシンクロトロンは毎秒20個の500MeV陽子パルスを出すことができる。陽子シンクロトロンはこのうちおよそ4分の1しか受け入れることができず、余剰の陽子パルスが生ずる。BSFでは、この余剰陽子パルスを利用している。

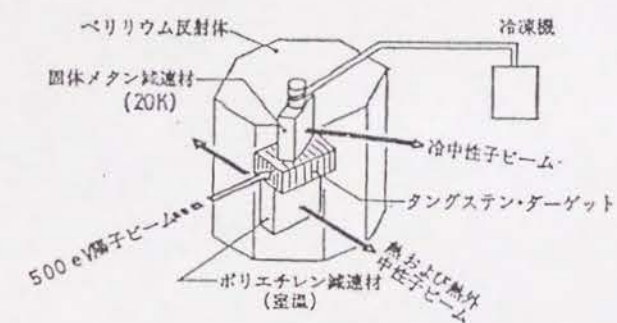
図16(b)に中性子を発生するウランターゲット、及び中性子冷却剤の配置を示す。中性子は、500MeV陽子パルスをウランター



第15図 液体試料の中性子散乱測定に用いたTi-Zr Null alloy製試料容器。試料は、バイトンOーリングにより密封される。



(a)



(b)

第16図 パルス中性子源の概略³⁷⁾。(a)500MeV陽子ビームライン、(b)ウランターゲット及び中性子冷却剤。

ゲットに当てたときの核破砕反応により発生させる。陽子による核破砕反応は、発熱量に対する、中性子の発生量が、核分裂の約10倍、電子ビームによる光核反応の約100倍と大きいこと、また同時に発生する γ 線が核分裂の1/10、光核反応の1/1000以下と非常に小さいことから、照度の高い中性子源に適している。

発生したエネルギーの高い中性子は室温のポリエチレン冷却剤により100 meV程度の熱中性子になる。なおHITでは、波長0.1 Å ~ 1 Åの熱外中性子を用いている。

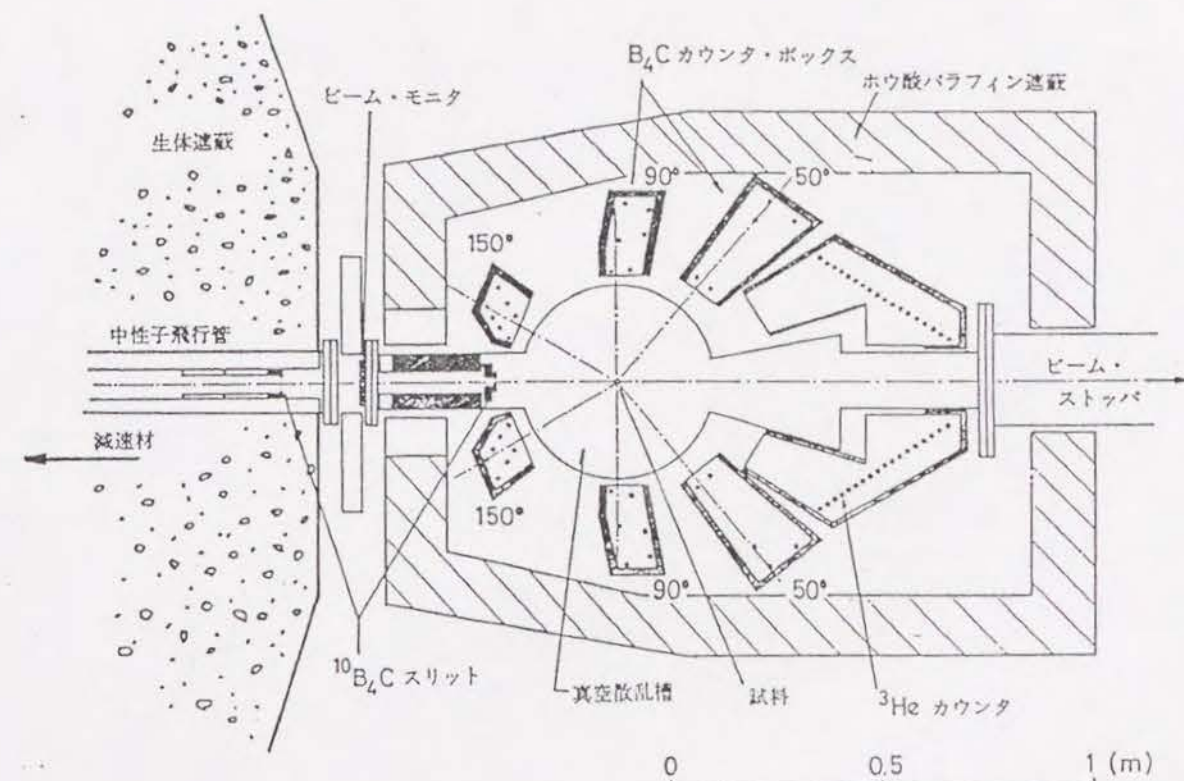
HIT分光器は、広い運動量空間($Q=0.1 \sim 100 \text{ Å}^{-1}$)についての情報をできるだけ短時間に精度よく集めることを目的として作られている。このため、アモルファスや液体のように、強いBragg反射を示さない物質の全散乱を求めるのに適している。しかし運動量の分解能はあまり良くない($\Delta Q/Q \sim 0.1$)。

図17にHITにおける試料周辺の検出器等の配置³⁷⁾を示す。試料で散乱された中性子は散乱槽の周りに置かれた ^3He カウンターによって検出される。検出された信号は16台の高速タイムアナライザによって時間分解される。これらの信号は8 ~ 150度の範囲で7つの角度ごとに合成されて積算される。また発生する中性子の強度を求めるため、fission monitorがビームの上流に設けられている。1サンプルの測定には約10時間をかけ、チャンネル当り最低数万カウントの積算を行った。

図18に実験により得られる各検出器への散乱の様子を示す。このデータから試料の構造因子 $S(Q)$ を求めるため、以下の方法を用いた。

運動量移動 Q をもって検出される中性子のカウント数は、試料の

$$I^{obs}(Q)$$



第17図 HIT分光器の、中性子散乱槽周辺の配置³⁷⁾。散乱槽は、空気による中性子の散乱、吸収を避けるため真空になっている。

構造因子 $S(Q)$ の他に、バックグラウンド、試料と容器の吸収及び多重散乱の効果により次の式で表される^{39,40)}。

$$I^{obs}(Q) = \alpha \beta N \{ [\sigma_c(S(Q) + p(Q))] + \sigma_{inc}[1 + p(Q)] + S_{inc,c} + \Delta \} + B \quad (9)$$

ここで、 N は中性子ビームが当たる試料の原子数、 α は試料及び測定容器による中性子の吸収を表す因子、 β は中性子のエネルギー分布・検出器の効率などを含み $S(Q)$ とカウント数とを変換する装置定数である。 α 及び β は Q に依存する。 σ_c は試料のコヒーレントな散乱断面積であり、 σ_c が掛かる項は干渉性散乱を表している。 $S(Q)$ は試料の構造因子、 $p_c(Q)$ は干渉性非弾性散乱の構造因子である。また σ_{inc} は試料のインコヒーレント散乱断面積であり、この項は非干渉性の散乱を表している。非干渉性の弾性散乱は Q 依存性を持たない、 $p_{inc}(Q)$ は非干渉性の非弾性散乱の構造因子である。 $S_{inc,c}$ は容器からの散乱の寄与である。本実験では null alloy の容器を用いているため容器からの散乱は非干渉性の散乱のみで Q 依存性を持たない。 Δ は多重散乱による寄与、 B はバックグラウンドである。

この式の各因子は次のようにして求められる。非弾性散乱の構造因子 $p_c(Q)$ 、 $p_{inc}(Q)$ は弾性散乱の構造因子 $S(Q)$ に比べ小さいとして無視した。多重散乱 Δ は、Blech と Averbach⁴¹⁾ によって試料の形状と散乱断面積に対し与えられている表を基に計算によって求めた。

容器による散乱 $S_{inc,c}$ と、試料及び容器による吸収の因子 α は、Paalman と Pings⁴²⁾ に従って次のように補正する。容器 (c) による中性子の散乱数 $I_c(Q)$ と、実験で容器だけを測定したときのカウント数 $I_c^{obs}(Q)$ との間に、

$$I_c^{obs}(Q) = A_{c,c} I_c(Q) \quad (10)$$

という関係があるとする。 $A_{c,c}$ は容器による散乱の容器による吸収を表す因子である。試料を入れた容器 (sc) からの散乱 $I_{sc}^{obs}(Q)$ も同様に試料からの散乱数 $I_s(Q)$ を用いて、

$$I_{sc}^{obs}(Q) = A_{s,sc} I_c(Q) + A_{s,sc} I_s(Q) \quad (11)$$

と書ける。 $A_{c,sc}$ 、 $A_{s,sc}$ は各々容器と試料からの散乱の、容器と試料両方による吸収因子である。この2つの式を用い測定結果から $I_s(Q)$ を得るための (12) 式が得られる。

$$I_s(Q) = \frac{I^{obs}(Q)}{A_{s,sc}} - \frac{A_{c,sc}}{A_{s,sc} A_{c,c}} I_c^{obs}(Q) \quad (12)$$

$A_{c,c}$ 、 $A_{s,sc}$ 、 $A_{c,sc}$ は Paalman ら⁴²⁾ に示されている方法で計算し、

$$\frac{A_{s,sc}}{A_{c,sc}} \} = \exp(-a - b\lambda - c\lambda^2) \quad (13a)$$

$$A_{c,c} = -a - b\lambda - c\lambda^2 \quad (13b)$$

の形の関数にして用いた。尚、物質による中性子の吸収は、中性子の波長 λ に比例するものとして扱った。

最後に装置定数 β については、バナジウムの干渉性散乱の断面積がほとんど0であることを用いて次のようにして求めた。試料と同じ形状をしたバナジウムからの散乱 $I_v^{obs}(Q)$ は、等方的な非干渉性散乱のみであるから、試料と同じ装置定数 β を用いて、

$$I_v^{obs}(Q) = \alpha \beta N_v A_{v,v} I_v(Q) (1 + \Delta_v) \quad (14)$$

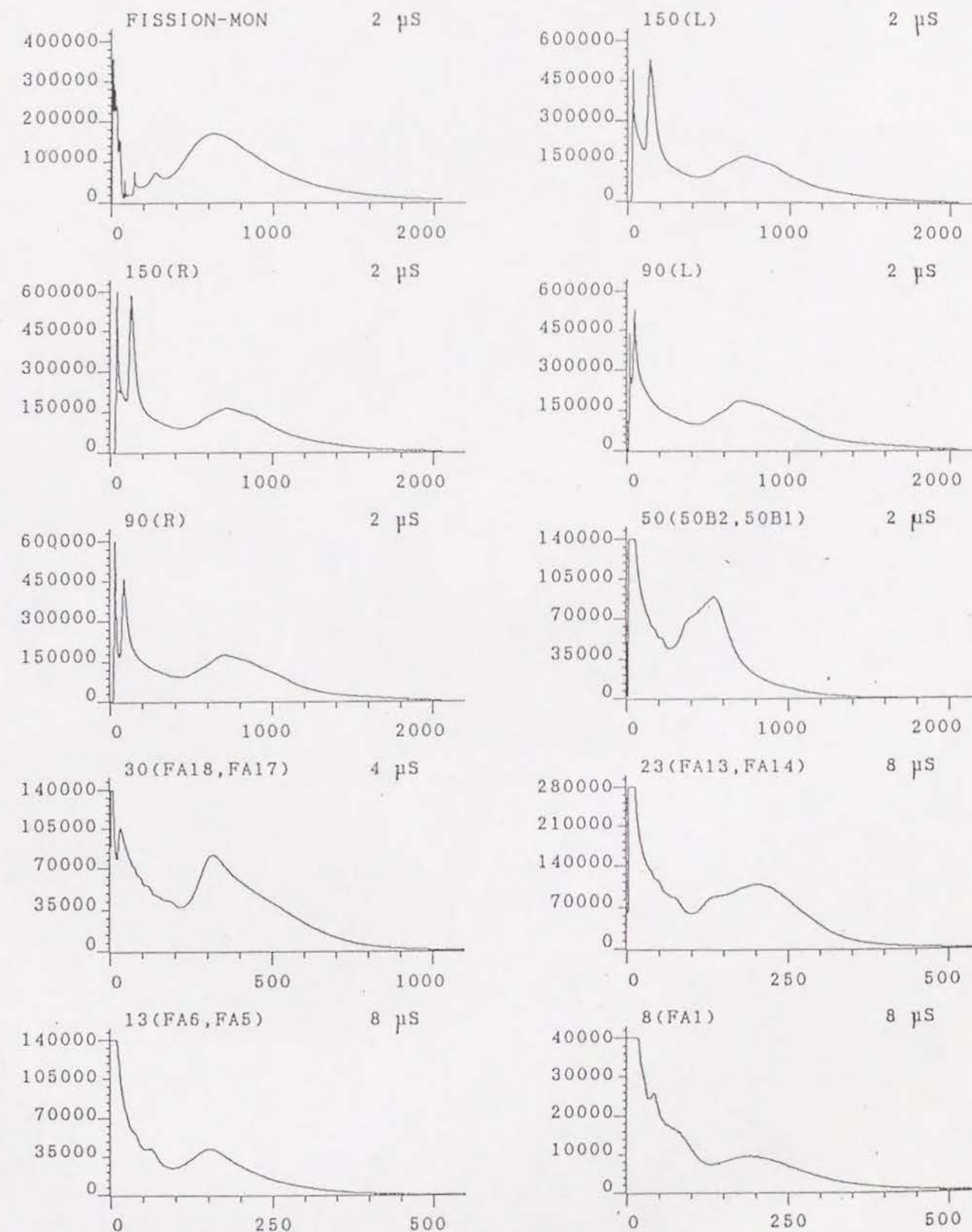
と書ける。 N_v は中性子に浴するバナジウム原子の数、 $A_{v,v}$ はバナジウムによる吸収因子、 Δ_v は多重散乱の寄与である。 $A_{v,v}$ 、 Δ_v は前と同じようにして計算できる。

以上の各式から測定結果より $S(Q)$ を導出するための (15) 式が得られる。

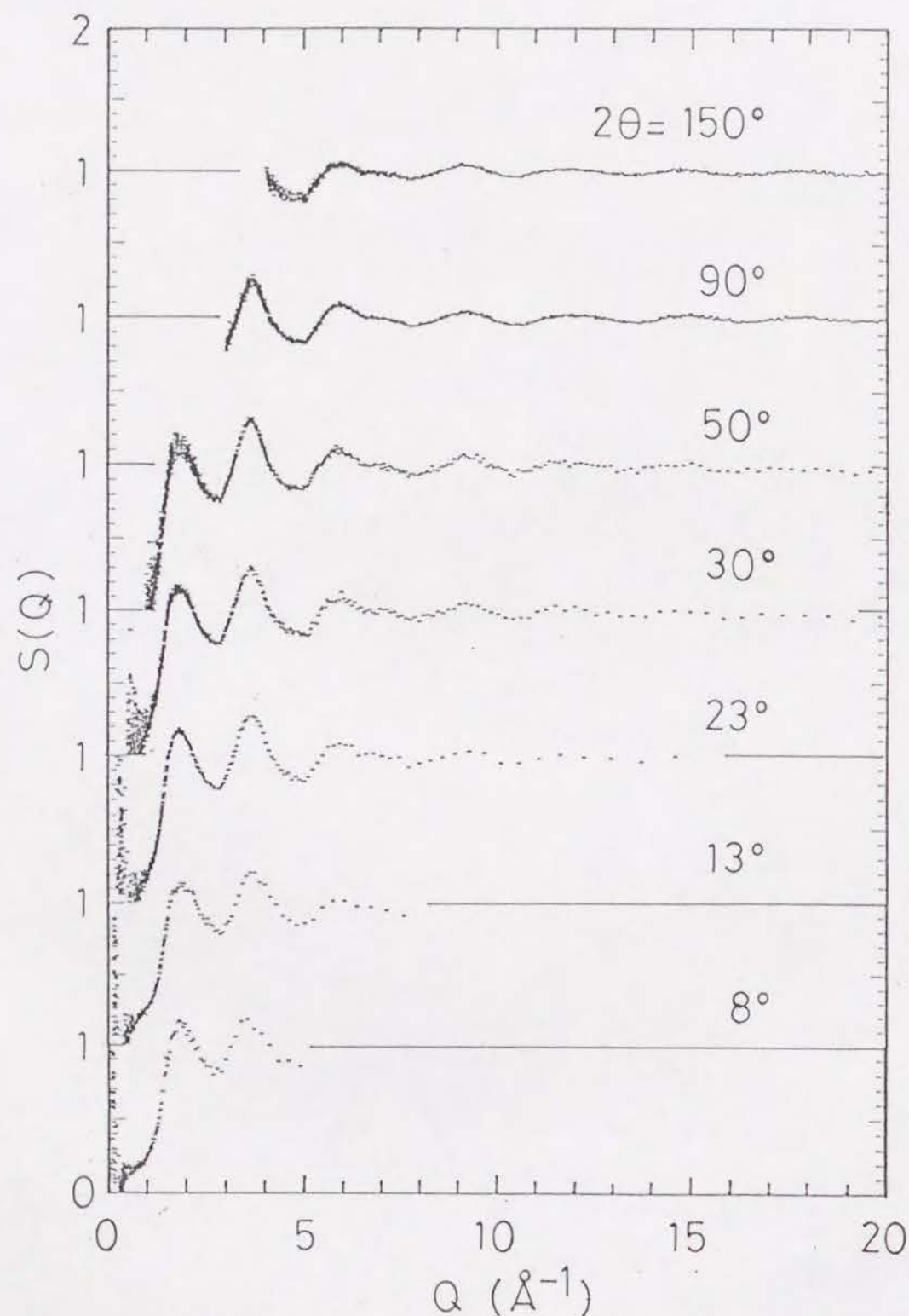
$$S(Q) = \frac{1}{N\sigma_c} \left\{ \frac{I^{obs}(Q)}{A_{s,sc}} - \frac{A_{c,sc}}{A_{s,sc}A_{c,c}} I_c^{obs}(Q) \right\} \\ \div \frac{I_v^{obs}(Q)}{N_v \sigma_v A_{v,v} (1 + \Delta_v)} - \Delta - \text{Sinc} \quad (15)$$

また、空の容器、バナジウムの丸棒、及びバックグラウンドの補正のための測定は試料測定と同じ配置の下で行った。

図19に式(15)を用いて求めた液体Se_{8.5}Cl_{8.5}の構造因子S(Q)を角度別に並べて示す。各々のS(Q)はQの小さいところでは、カウント数が少なくばらつきが大きい、また、Qが大きいところでは、Qの分解能が悪くなってしまう。しかし、中間のQ領域では、相互によく一致している。そこで、一致のよい部分を取り出してマージソートを行い1つのS(Q)とし以後の解析に用いる。



第18図 散乱された中性子の各検出器でのスペクトル。液体Se_{8.5}Cl_{8.5} (室温)。各々の図に、検出器の角度2θとチャンネル幅が記されている。



第19図 式(15)により求めた液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ の構造因子 $S(Q)$ 。各検出器ごとに示している。

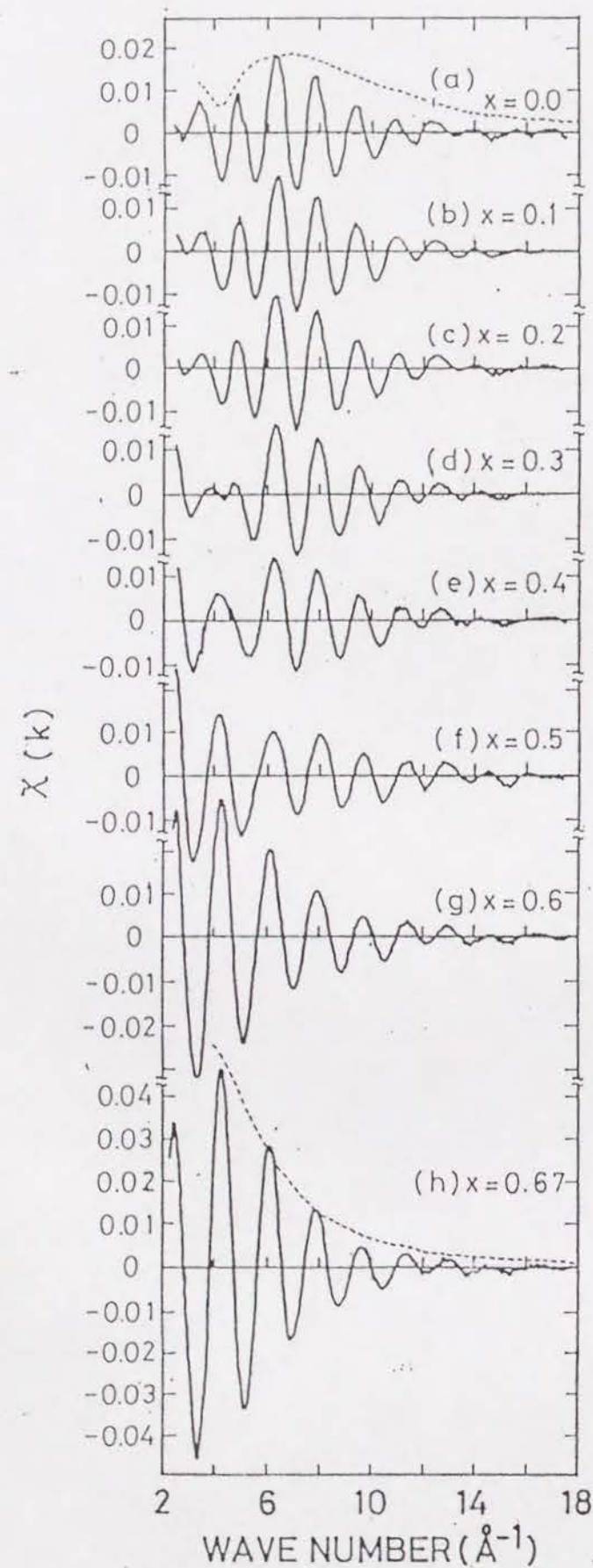
§ 3. 結果と議論

3.1 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ のEXAFS

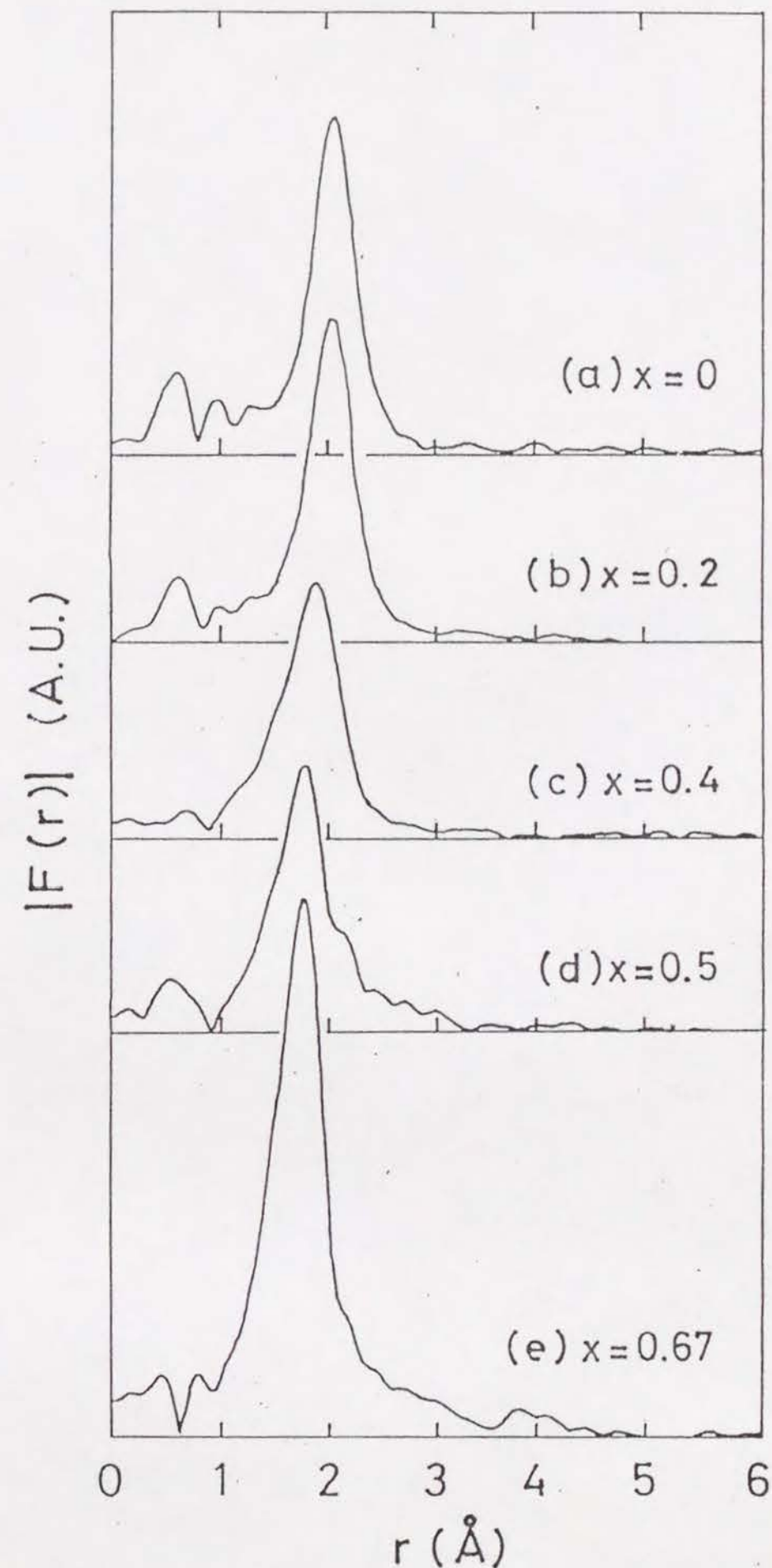
図20に液相線に沿った温度領域でのEXAFS測定により求めた(a)液体Se、(b)液体 $\text{Se}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ 、(c)液体 $\text{Se}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ 、(d)液体 $\text{Se}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、(e)液体 $\text{Se}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$ 、(f)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、(g)液体 $\text{Se}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ 、(h)液体 $\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.67}$ のEXAFS関数 $\chi(k)$ を光電子の波数の関数として示す。いずれの組成についても、ノイズの少ないスペクトルが得られており、高波数領域まではっきりと振動がみられる。液体Seでは、 $\chi(k)$ が、波数 $k=7\text{Å}^{-1}$ 付近に振幅の最大を持っている。図(a)には、Seの電子後方散乱振幅の理論値²⁹⁾を点線で示している。 $\chi(k)$ の振幅は点線と同じ振舞いをしており、液体Seの $\chi(k)$ は、Se-Se結合を示していると考えられる。これに対して、Cl濃度 x が増加するにしたがい、低波数領域における $\chi(k)$ の振幅がしだいに大きくなっていき、 $x=0.67$ の組成では、 $\chi(k)$ の振幅が k とともに単調に減少するようなスペクトルになっている。図(h)には、Cl原子の電子後方散乱振幅の理論値²⁹⁾を点線で示している。液体 $\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.67}$ の $\chi(k)$ の振幅は、点線とよく一致していることがわかる。 x の増加に伴う $\chi(k)$ のこのような変化から、Seの最近接原子中のCl原子の割合が、 x とともに増えていると考えられる。

図21には、式(7)により求めた(a)液体Se、(b)液体 $\text{Se}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ 、(c)液体 $\text{Se}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$ 、(d)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、(e)液体 $\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.67}$ のSe原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ を示す。

液体Seでは $r=2.0\text{Å}$ にピークが見られる。これは、Se-Seの長さ 2.33Å の共有結合に対応している。Cl濃度を増していくにつれて、ピークは、短距離側へ移動している。また $x=0.5$ まではピークはしだ



第20図 Se-K吸収端近傍でのEXAFS測定によって得られた液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ のEXAFS振動 $\chi(k)$ 。
 (a)液体Se 250℃、
 (b)液体 $\text{Se}_{0.9}\text{Cl}_{0.1}$ 220℃、
 (c)液体 $\text{Se}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ 180℃、
 (d)液体 $\text{Se}_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ 130℃、
 (e)液体 $\text{Se}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$ 50℃、
 (f)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 室温、
 (g)液体 $\text{Se}_{0.4}\text{Cl}_{0.6}$ 110℃、
 (h)液体 $\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.67}$ 180℃。
 (a)及び(h)には各々Se、Cl原子による電子の後方散乱振幅の値²⁹⁾を破線で示している。



第21図 $\chi(k)$ のフーリエ変換によって得られた、Se原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ 。(a)液体Se、(b)液体 $\text{Se}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ 、(c)液体 $\text{Se}_{0.6}\text{Cl}_{0.4}$ 、(d) $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、(e)液体 $\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.67}$ 。

いに高さが低くなり、幅は広くなっていく。このことは、液体中の共有結合のゆらぎが大きくなっていることを示唆している。しかし、 $x=0.67$ では、再び、ピークは鋭く高くなる。このことから、液体 $\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.67}$ では、液体が強い共有結合で結ばれた分子から構成されていることが考えられる。

また、 $x=0.5$ 、 0.67 の組成では、ピークの長距離側に裾が見られるが、この現象は、液体 Se-Te でも見られたように、 Se 及び Cl で散乱された電子による $F(r)$ への寄与の位相が異なってしまったため干渉を起こしているのが見られるものと考えられる。これらのデータから液体の構造を求めるため以下の方法で解析を行った。

EXAFS は、本来局所的な情報のみが得られる。液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ の測定では、動径分布関数の第2ピークが見られなかったので、 Se の第1近接原子のみに注目して解析を行った。

測定により得られた EXAFS スペクトル $\chi(k)$ には、第1近接の原子より遠い原子からの散乱の寄与のほか、 $\chi(k)$ を求める際に用いたスプライン関数が孤立原子のX線吸収 μ_0 をうまく近似していないために生ずる成分などを含んでいる。これらからの寄与を取り除くため、一度 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換

$$\tilde{F}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^3 \chi(k) e^{2ikr} dk \quad (16)$$

を計算したのち、 $|\tilde{F}(r)|$ の第1ピーク周辺の部分 ($r: 1.5 \sim 3.0 \text{ \AA}$)のみを逆フーリエ変換して $k^3\tilde{\chi}(k)$ を求め、この $\tilde{\chi}(k)$ についての解析を行った。この計算で $\chi(k)$ に k^3 の重み²⁸⁾を掛けているのは、 $\chi(k)$ が高波数領域で急速に減衰してしまうのを補正するためである。

$\chi(k)$ から、構造に関する情報を得るためにカーブフィットによる解析を行った。フィットに用いるモデル関数として、一回散乱近似による理論式(4)に、中心 Se 原子に、 Se と Cl が一定の距離 r_{Se} と r_{Cl} を持って結合しているという仮定を取り入れた次式を用いた。

$$k^3 \tilde{\chi}(k) = S \left\{ N_{\text{Se}} B_{\text{Se}}(k_{\text{Se}}) k_{\text{Se}}^2 e^{-2\sigma_{\text{Se}}^2 k_{\text{Se}}^2} \times \frac{\sin(2k_{\text{Se}} r_{\text{Se}} + \phi_{\text{Se}})}{r_{\text{Se}}^2} + N_{\text{Cl}} B_{\text{Cl}}(k_{\text{Cl}}) k_{\text{Cl}}^2 e^{-2\sigma_{\text{Cl}}^2 k_{\text{Cl}}^2} \times \frac{\sin(2k_{\text{Cl}} r_{\text{Cl}} + \phi_{\text{Cl}})}{r_{\text{Cl}}^2} \right\} \quad (17)$$

ここで、 S は、理論式と実験結果とを適合させるためのスケール因子である。上の式(17)には、光電子が非弾性散乱により干渉性を失う効果などが取り入れられていないので、この因子が必要になる。本研究では液体 Se の Se 原子に対する Se 原子の配位数が2となるように S の値を0.65と定め、この値をすべての組成の試料の解析に用いた。その他の量で、 Se と Cl の添字がついているものは、それぞれ、 Se 周辺の Se と Cl 原子についての量を表す。 N_i は、 Se 原子の周りの i 原子の配位数である。 B_i は、 i 原子による電子の後方散乱振幅である。また ϕ_i は光電子が散乱される間に生じる位相シフトを表し、中心 Se 原子による δ_{Se} と周辺原子によるシフト φ_i とから

$$\phi_i = \pi + 2\delta_{\text{Se}} + \varphi_i \quad (18)$$

と計算される。 B_i および ϕ_i には、McKaleらによる球面波についての計算結果²⁹⁾を用いた。 σ_i^2 は、原子間距離 r_i の平均2乗変位である。 k_{Se} と k_{Cl} は、次式により光電子のエネルギーを微小だけ補正

したときのSe及びCl原子で散乱される光電子の波数である。

$$k_{Se} = \sqrt{k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_{0Se}} \quad (19a)$$

$$k_{Cl} = \sqrt{k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_{0Cl}} \quad (19b)$$

本研究では ΔE_{0Se} と ΔE_{0Cl} とは必ずしも同じである必要はないとした。

$k^3 \chi(k)$ を式(17)を用いて $4 \text{ \AA}^{-1} \sim 14 \text{ \AA}^{-1}$ の k の範囲で最小自乗フィットを行うことにより、液体の構造パラメータを定めた。フィットの際の可変パラメータは、 N_i 、 r_i 、 σ_i 、 ΔE_{0i} である。

図22に、フィッティングの様子を示す。実線が実験により得られた $k^3 \chi(k)$ 、点線が式(17)によるフィットの結果である。フィットを行ったすべての k 領域について実験結果がよく再現されていることがわかる。実験を行ったすべての組成について、このように良い一致が得られている。

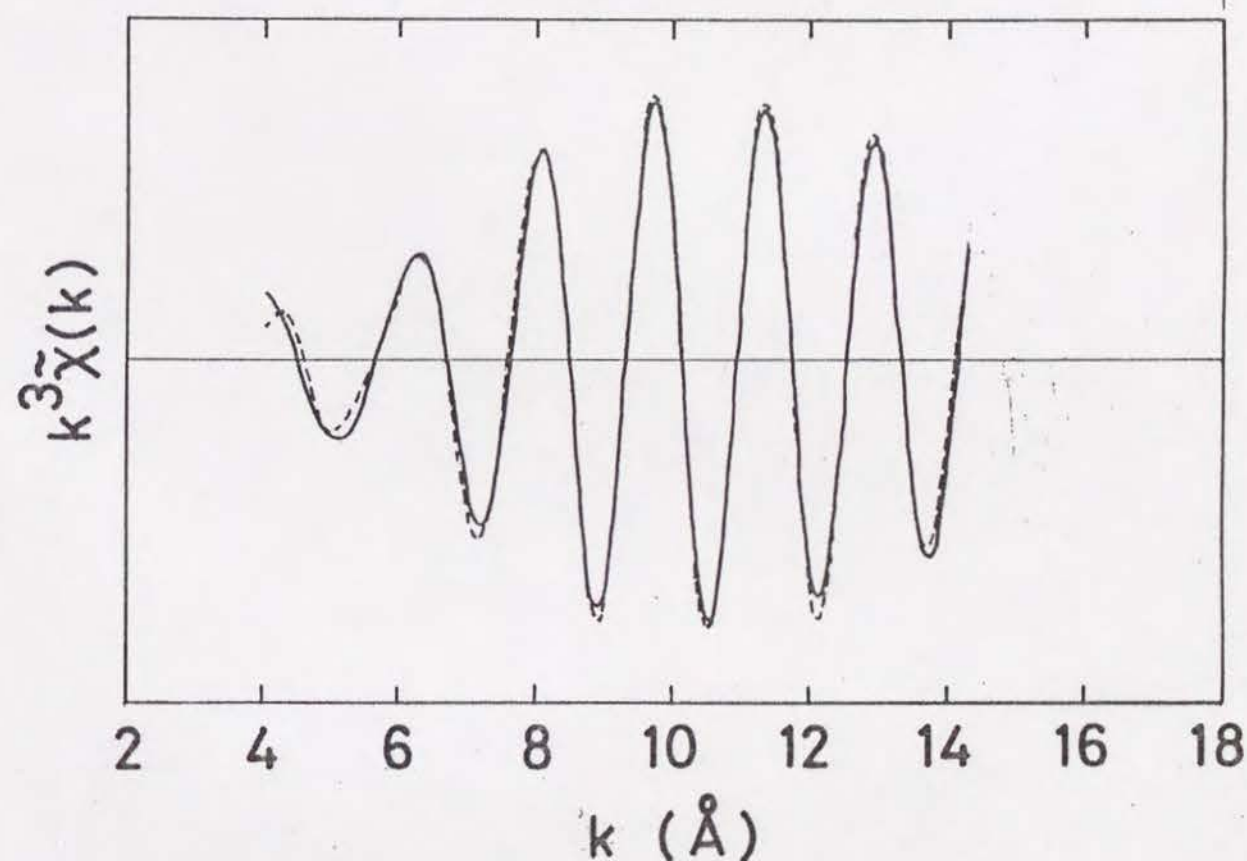
このような解析を、測定を行った各温度について行った。解析により得られた各パラメータはEXAFS測定による精度(フーリエ変換の範囲、 N_i と σ_i の連動などから精度が定まり、 r で $\pm 0.02 \text{ \AA}$ 、 N_i で ± 0.2 程度と見積もられる)の範囲内で、温度変化を示さなかった。そのため以下では測定温度により平均した結果を示す。

ΔE_{0i} については、 $4 \sim 7 \text{ eV}$ の値となった。その他のパラメータについて、表2にまとめて示す。

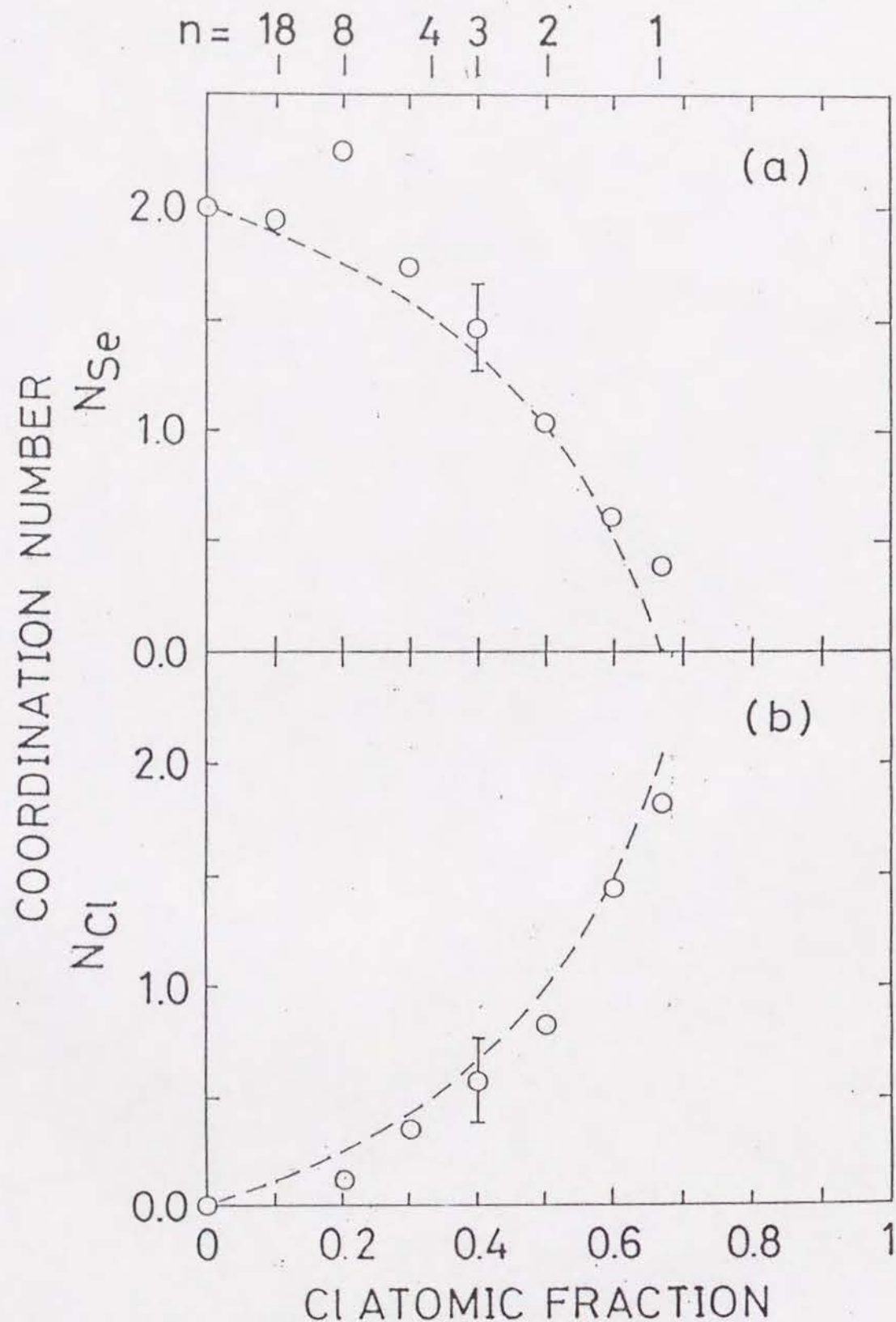
図23には、Se原子の周りの(a)Seの配位数 N_{Se} と(b)Clの配位数 N_{Cl} をCl濃度 x の関数としてプロットしてある。 N_{Se} は、液体Seの値2から x の増加とともに減少し、 $x=0.67$ では、約0.4と小さい値になって

第2表 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ に付いてのEXAFS振動 $\chi(k)$ をカーブフィットすることにより得た、Se-Se及びSe-Cl結合の結合長 r 、 r の揺らぎ σ 、配位数 N 。

x	Se-Se bond			Se-Cl bond		
	N_{Se}	$r_{Se}(\text{\AA})$	$\sigma_{Se}(\text{\AA})$	N_{Cl}	$r_{Cl}(\text{\AA})$	$\sigma_{Cl}(\text{\AA})$
0.0	2.0	2.33	0.072	0.0	----	-----
0.1	2.0	2.34	0.072	0.0	----	-----
0.2	2.3	2.33	0.075	0.1	2.23	0.028
0.3	1.8	2.32	0.076	0.4	2.19	0.037
0.4	1.5	2.30	0.076	0.6	2.18	0.027
0.5	1.0	2.25	0.066	0.8	2.17	0.040
0.6	0.6	2.25	0.054	1.5	2.17	0.043
0.67	0.4	2.26	0.057	1.7	2.17	0.046



第22図 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ の $k^3 \chi(k)$ を式(17)によってフィットした結果。フィットを行った範囲は、 $4 < k < 14 \text{ \AA}^{-1}$ である。



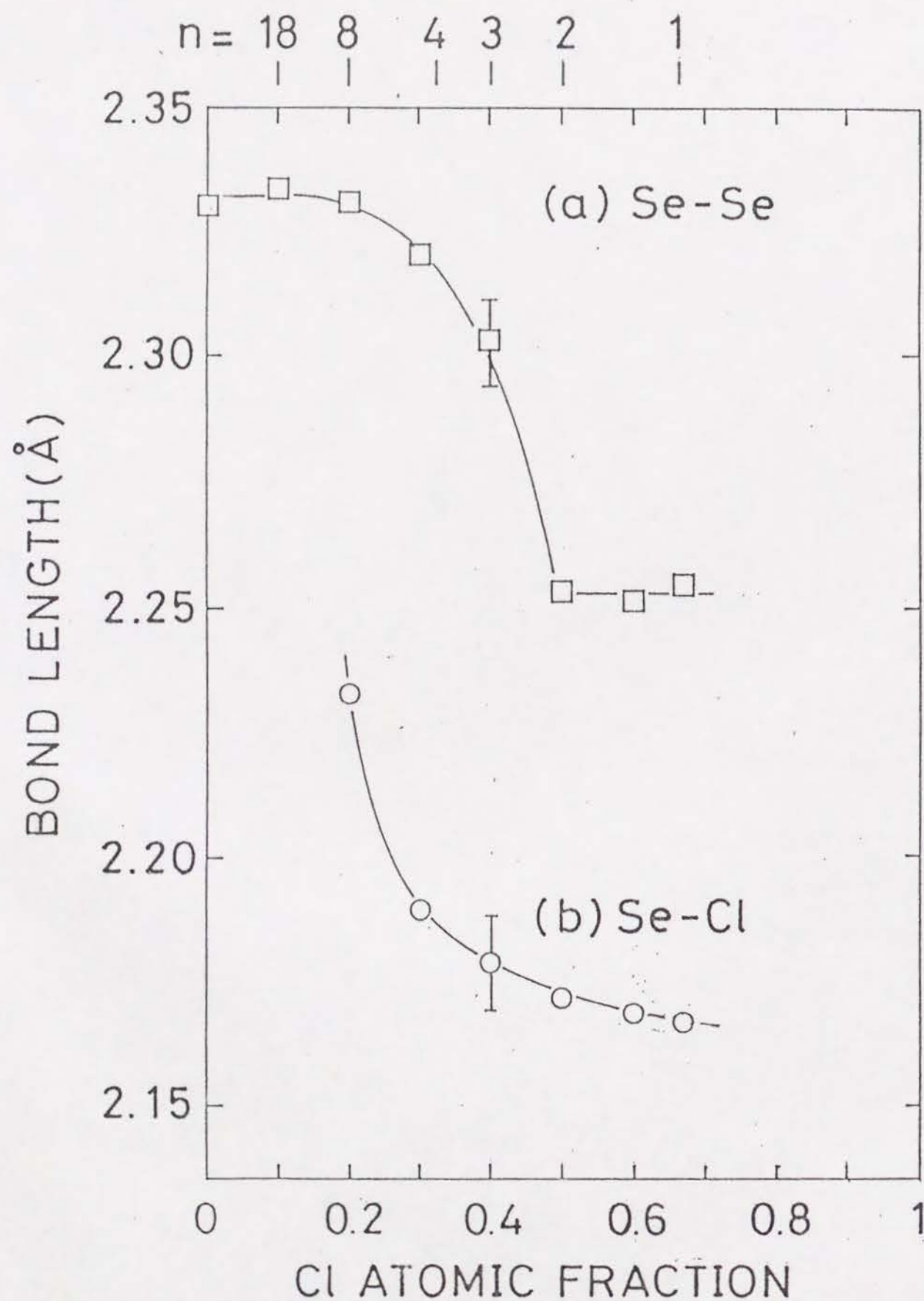
第23図 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ について、フィットにより得られたSe原子周辺の(a)Se原子の配位数 N_{Se} 、(b)Cl原子の配位数 N_{Cl} をCl濃度 x の関数として示す。図中の破線は、式(21a, b)により計算した N_{Se} 、 N_{Cl} の期待値である。図の上部には、Se原子鎖の平均長 n を示している。

しまう。逆に N_{Cl} は $x=0$ の近くでは小さい値を持つが、 x とともにしだいに増加し、 $x=0.5$ の付近では急速に大きくなり、 $x=0.67$ の組成では $N_{\text{Cl}}=1.7$ となる。

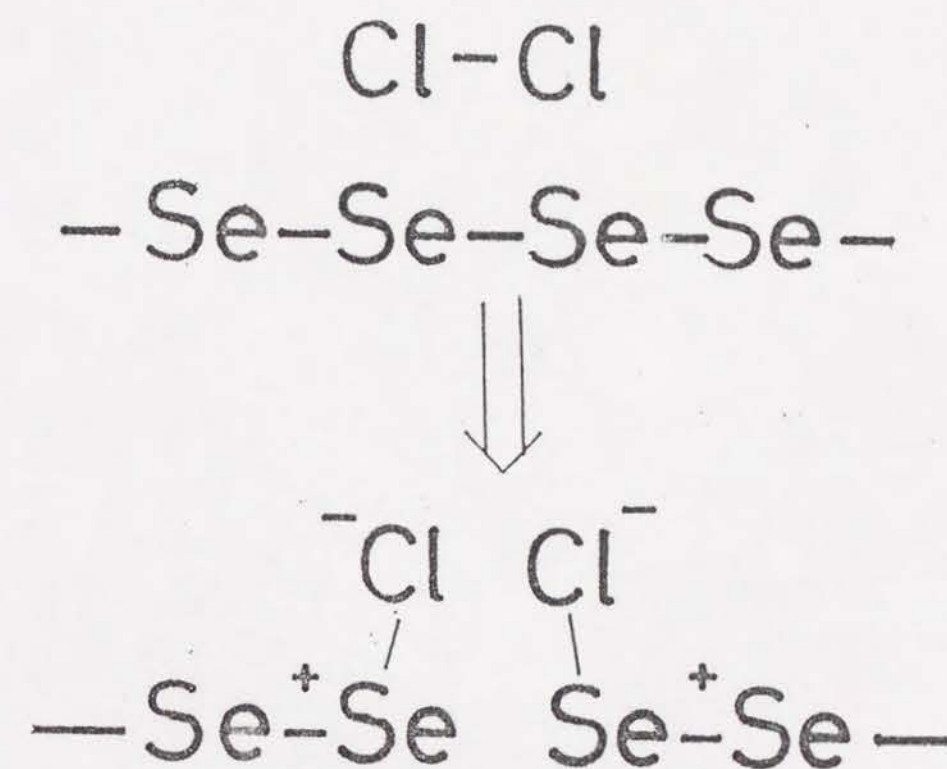
また図24には、(a)Se-Se及び(b)Se-Clの共有結合長 r_{Se} と r_{Cl} の結果をCl濃度の関数 x の関数として示す。Se-Se結合長は、 $x \leq 0.2$ の組成では、液体SeにおけるSe-Se結合長 2.33 \AA とほぼ同じであるが、Cl濃度が $x > 0.2$ となると、短縮し始め、 $x=0.5$ 付近で約 0.08 \AA 短い 2.25 \AA となる。 $x > 0.5$ の組成範囲では、Se-Se結合長は殆ど変化しない。

一方のSe-Cl結合長(図24(b))は $x=0.1$ の組成では、Cl濃度が低すぎ、確かな値を求めることができなかったが、 $x=0.2$ では 2.23 \AA という値を持ち、 x の増加とともに短くなる。 $x=0.5$ で 2.17 \AA という値になり、これ以上Cl濃度が増しても、Se-Se距離と同時にほとんど変化しない。Se-Se、Se-Cl結合距離は、ともに x の増加とともに短縮するが、Se-Cl結合距離の方が、急速な短縮の始まる組成領域が x の小さい所にある。

これらの結果をもとに、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ の構造を考察する。液体SeにClを添加していくとき、SeとClの電気陰性度の差が大きいため、Se原子鎖にCl分子が近づいたときSeからClへ電子が移動すると考えられる。この結果、Cl-Cl結合及びSe-Se結合は電荷の反発により弱まり、同時にSe-Cl間に引力が働くようになる。最終的には、ClはSe鎖を切断しSe鎖の端に結合する。この様子を図25に示す。ここで、さらに x が増しても、液体中のCl原子は、すべてSe鎖に終端子として結合しており、液体は平均として、 $\text{Cl}-(-\text{Se})_n-\text{Cl}$ という分子から構成されていると仮定しよう。ここで x はSe鎖の平均長を表わす。



第24図 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ について、フィットにより得られた(a)Se-Se結合距離 r_{Se} 、(b)Se-Cl結合距離 r_{Cl} をCl濃度 x の関数として示す。図の上部には、Se原子鎖の平均長 n を示している。



第25図 塩素分子がSe原子鎖を切断する様子。

上の仮定の下で、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ では

$$m = \frac{2}{x} - 2 \quad (20)$$

であり、Se原子周りのSe及びClの平均配位数 N_{Se} 、 N_{Cl} は、

$$N_{\text{Se}} = \frac{2m-2}{m} = \frac{2-3x}{1-x} \quad (21a)$$

$$N_{\text{Cl}} = \frac{2}{m} = \frac{x}{1-x} \quad (21b)$$

と求まる。図23の破線は(21a,b)式より求めたものである。実験値と誤差の範囲で良く一致している。従って、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ のCl原子は、すべてSeと結合しており、液体は $\text{Cl}-(\text{-Se-})_n\text{-Cl}$ という分子のできていることが支持される。図23の上部にはこの結果から求められるSe鎖の平均長 n が示されている。

次にSe原子とSe、Clとの結合距離の変化について考える。先に述べたように、Se鎖にCl原子が結合する時、電荷移動が生じ、Seは正に、Clは負に荷電を帯びると考えられる。すなわち、Se-Clは、イオン結合性が大きい。しかし、Cl濃度が増しSe鎖が短くなっていくと、両端にある正電荷の反発により、電子がSeに戻るいわゆるback donationが起こることが予想される。この結果、SeとClの共有結合性が増し、結合距離は短くなると考えられる。

一方Se-Se結合は、Clが添加されると、Seが正の荷電を持つようになるため、LP軌道に空きが生じ、Se-Se間に2重結合が生じ、Se-Se距離は短くなる。このような結合の短縮は、Se鎖の両端で生じるため、Cl濃度が増加し、Se鎖が短くなるにつれてSe-Se結合のうち短

くなった結合の割合は増していく。EXAFSの解析結果から得られるSe-Se結合長は、平均されたものであるので、Cl濃度の増加とともに短くなるように見える。 $x > 0.5$ の組成では、液体は主にCl-Se-Se-ClとCl-Se-Clで構成されていると考えられるが、Se-Seの結合は、Cl-Se-Se-Cl中のものだけである。したがって $x > 0.5$ の組成では、 x が変化しても、Se-Se結合長は変化しない。このようなモデルでは、Se-Se結合長が短くなる際には、2種のSe-Se結合が混在しているため結合長の平均2乗変位 σ_{Se}^2 が大きくなると予想される。図26には、 σ_{Se}^2 を x の関数として示している。やはり、 σ_{Se} は $x = 0.4$ 付近で最大の値を持ち、 $x = 0.6$ まで急激に小さくなっている。

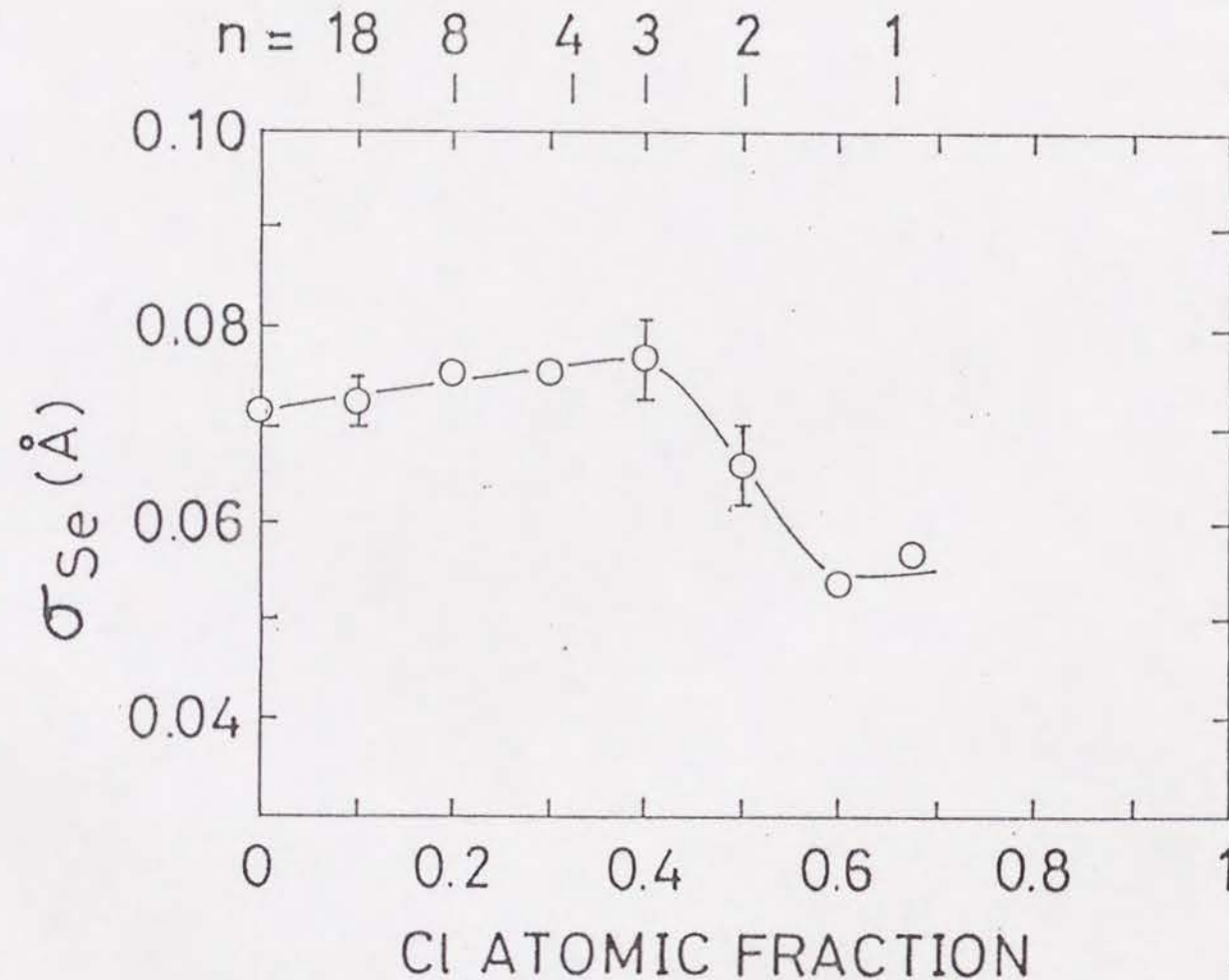
以上のように、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ が $\text{Cl}-(\text{-Se-})_n\text{-Cl}$ 分子から成っているとするとモデルでEXAFSの結果を説明できる。

図 2 7 は、Se-K 吸収端近傍の EXAFS 測定から求めた (a) 液体 $\text{Se}_{0.75}\text{I}_{0.25}$ 、(b) 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 、(c) 液体 $\text{Se}_{0.2}\text{I}_{0.8}$ の EXAFS 振動 $\chi(k)$ である。測定は混合系の液相線に沿って行った。 $x=0.25$ (a) では液体 Se と似たスペクトルが得られているが、 x の増加と共に、低波数領域の振動の振幅が大きくなっていく。しかし、 $x=0.8$ の組成 (c) でも、 $k \sim 8 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にまだ振幅のピークが残っている。図 2 7 (c) には I 原子の電子後方散乱振幅²⁹⁾を点線で示している。この 2 つを較べると、 $\chi(k)$ の振幅が低波数領域で大きくなることは I からの散乱の寄与が増大することで説明できる。しかし、 $k=7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に振幅のピークが存在することは、I からのみの寄与では説明できない。このことから $x=0.8$ の組成でも、Se-Cl 系とは違い、Se-Se 結合が残っていることが予想される。

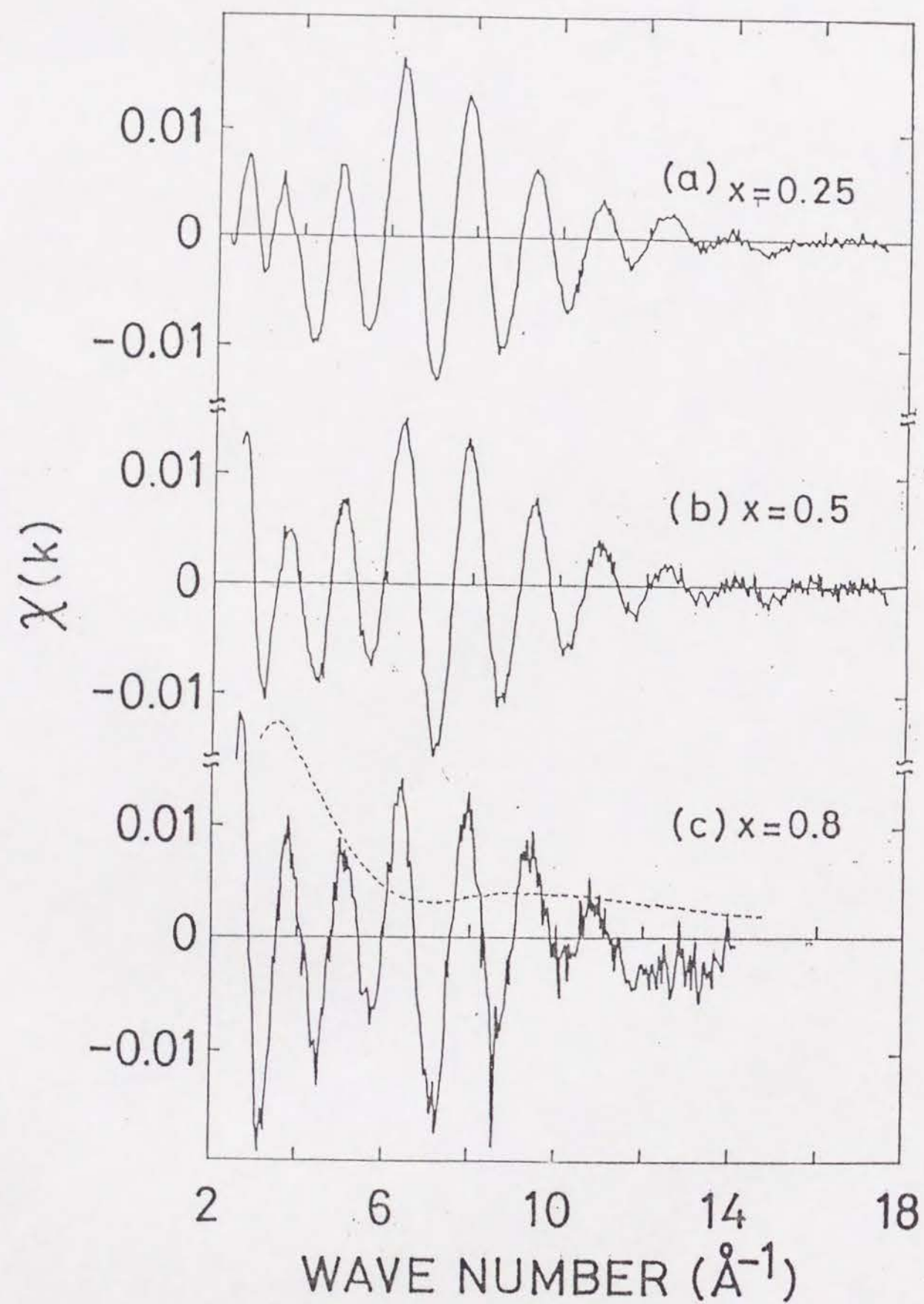
なお、液体 $\text{Se}_{0.2}\text{I}_{0.8}$ のスペクトルは S/N 比があまり良くない。これは、I が重い元素であるために X 線の吸収が大きく、試料の厚さを最適値よりも薄くしなければならなかったからである。

図 2 8 は、式 (7) のフーリエ変換により求めた液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ の Se 原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ である。 $x=0.25$ では $r=2.0 \text{ \AA}$ 付近にピークがみられる。 x の増加と共にこのピークは低くなり、幅が広がっているように見える。

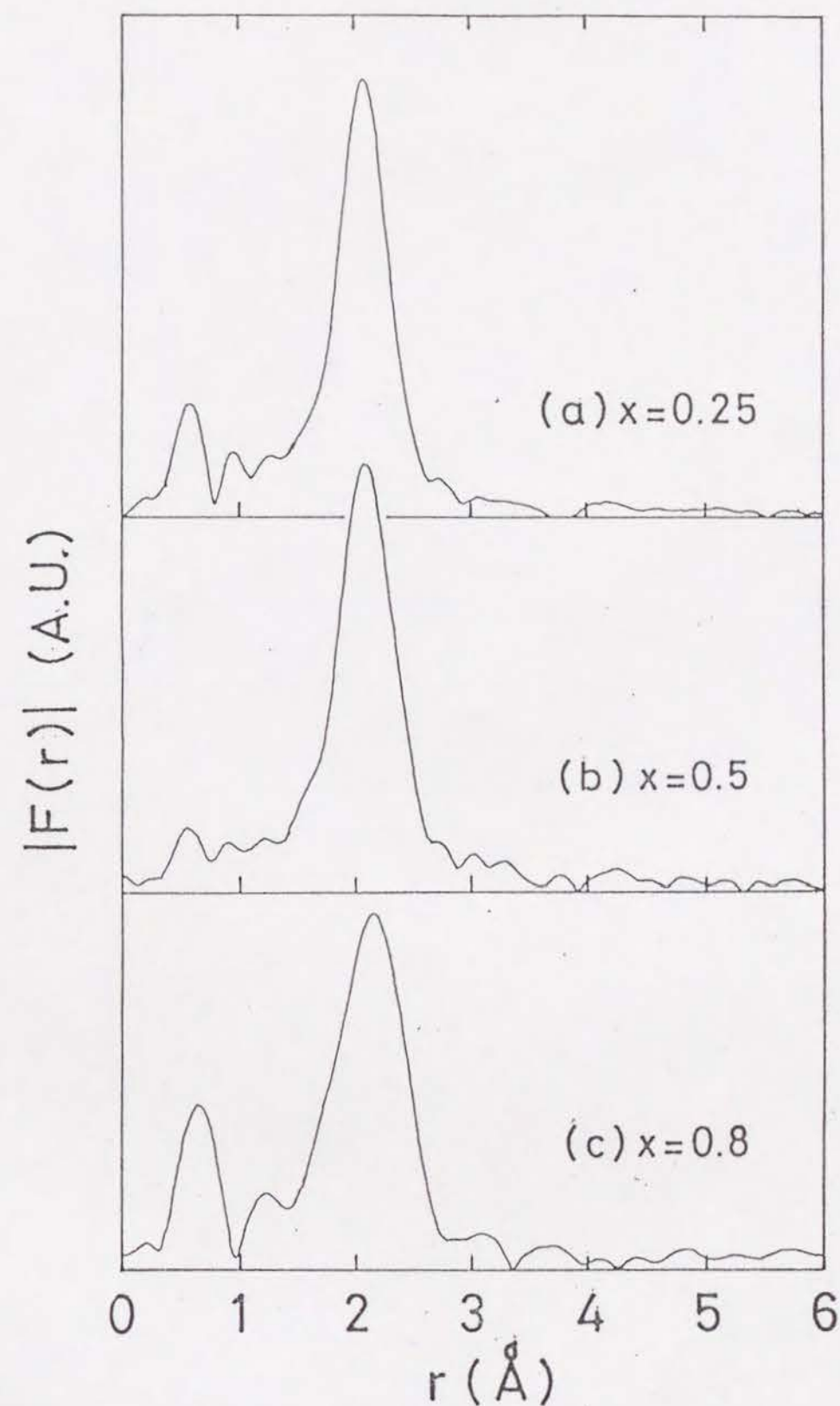
これらの測定データから Se 原子周辺の構造を調べるために、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ と同様の解析法を用い $\chi(k)$ のフィットを行った。結果を表 3 にまとめた。これらの構造パラメータは殆ど温度に依存しないことが分かった。



第 2 6 図 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ について、フィットにより得られた Se-Se 結合距離の揺らぎ σ_{Se} を Cl 濃度 x の関数として示す。図の上部には、Se 原子鎖の平均長 n を示している。



第27図 Se-K吸収端近傍でのEXAFS測定によって得られた液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ のEXAFS振動 $\chi(k)$ 。(a)液体 $\text{Se}_{0.75}\text{I}_{0.25}$ 150°C、(b)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 60°C、(c)液体 $\text{Se}_{0.2}\text{I}_{0.8}$ 95°C。(c)には1原子による電子の後方散乱振幅の値²⁹⁾を破線で示している。



第28図 $\chi(k)$ のフーリエ変換によって得られた、Se原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ 。(a)液体 $\text{Se}_{0.75}\text{I}_{0.25}$ 、(b)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ 、(c)液体 $\text{Se}_{0.2}\text{I}_{0.8}$ 。

第3表 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ に付いてのEXAFS振動 $\chi(k)$ をカーブフィットすることにより得た、Se-Se及びSe-I結合の結合長 r 、 r の揺らぎ σ 、配位数 N 。

x	Se-Se bond			Se-I bond		
	N_{Se}	$r_{\text{Se}}(\text{\AA})$	$\sigma_{\text{Se}}(\text{\AA})$	N_{I}	$r_{\text{I}}(\text{\AA})$	$\sigma_{\text{I}}(\text{\AA})$
0.1	2.0	2.34	0.072	0.0	----	-----
0.25	1.7	2.34	0.063	0.2	2.55	0.048
0.5	1.5	2.33	0.058	0.4	2.56	0.053
0.8	1.1	2.31	0.036	0.5	2.56	0.028

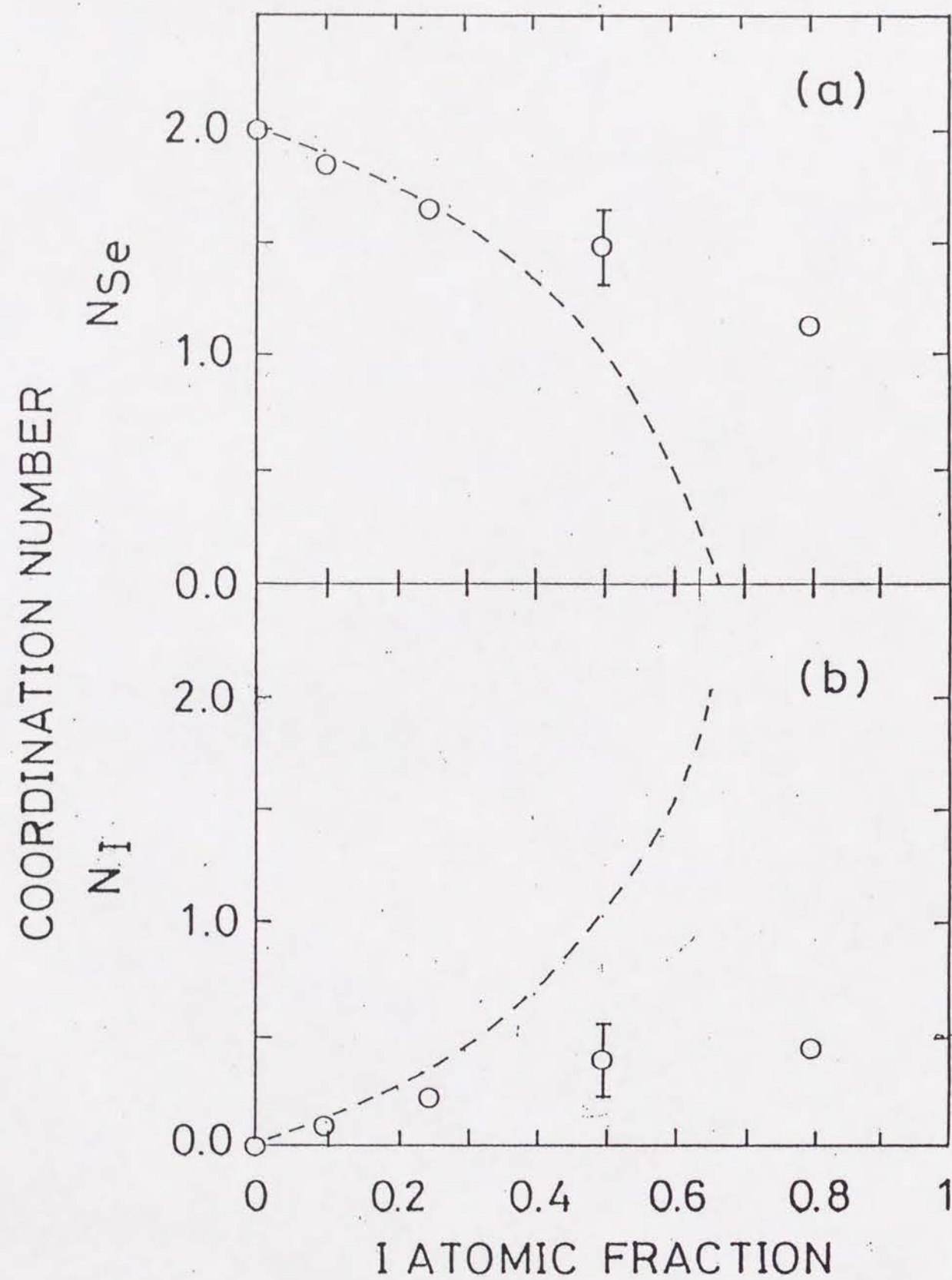
第4表 セレンとハロゲン元素の電気陰性度。(Paulingのスケール)。

Element	Electronegativity
Se	2.55
Cl	3.16
Br	2.96
I	2.66

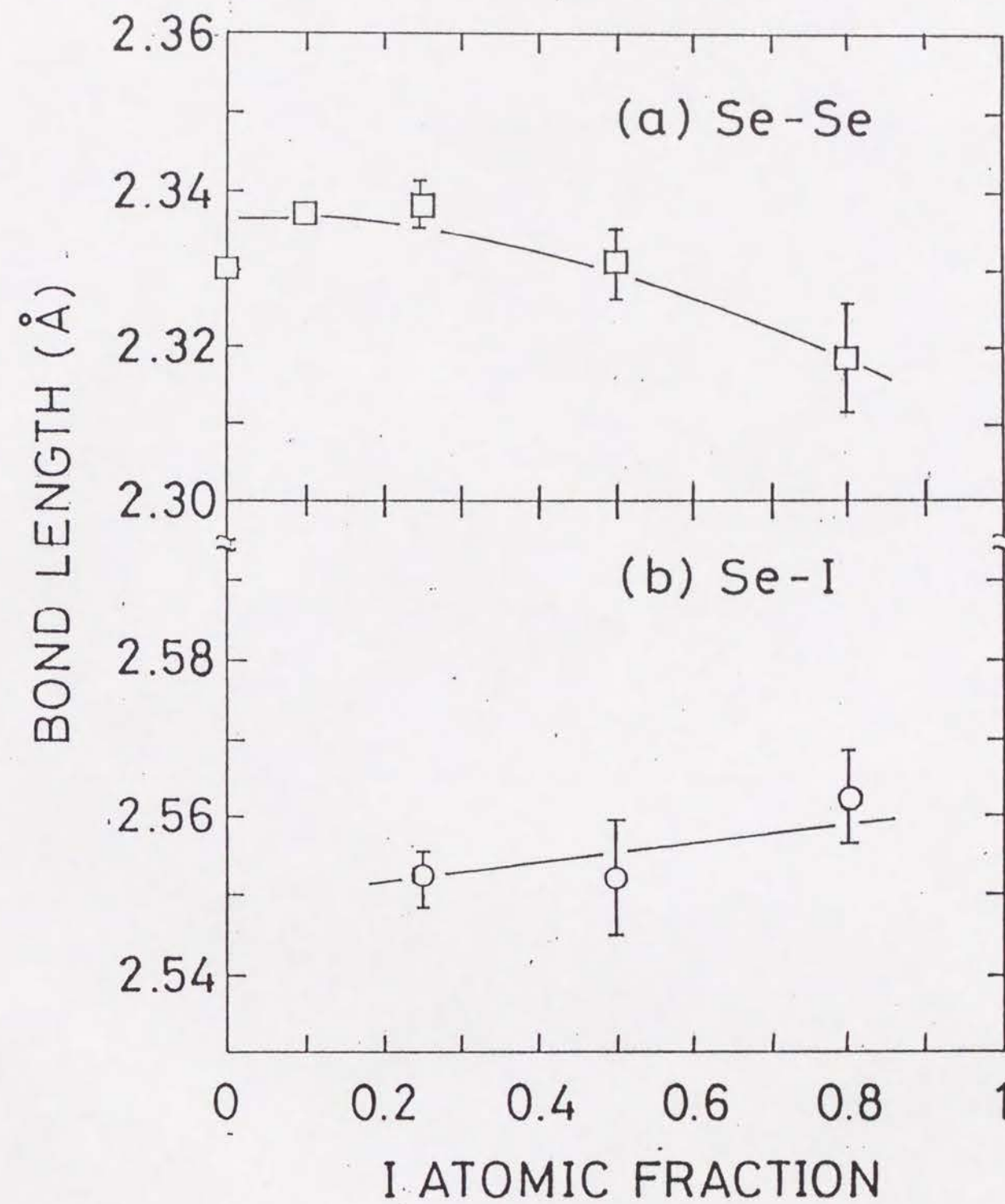
図29(a)と(b)は、最小自乗フィットにより得た液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ のSe原子周辺のSe及びCl原子の配位数 N_{Se} 、 N_{Cl} を x の関数として表わしたものである。液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ と違い、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ では N_{Se} は x が増加してもあまり減少せず、 $x=0.8$ でもまだ1.0という値を持っている。 N_{I} についても x による変化は小さく、 $x=0.8$ で $N_{\text{I}}=0.4$ にしかない。

図30は、同じくフィットにより求めた液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ の(a)Se-Se及び(b)Se-I原子間距離 r_{Se} 、 r_{I} を x に対してプロットしたものである。 x の増加にともなって、 r_{Se} は伸び、 r_{I} は僅かに短くなっている。しかし、これらの変化は液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ と較べて非常に小さくなっている。これらの結果から、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ の構造を考えてみる。まず液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ と同じく全てのI原子がSe原子鎖と結合していると仮定して式(21a, b)から求めた N_{Se} と N_{I} とを図29に破線で示した。測定結果とは一致していない。 $x=0.8$ で N_{Se} は1.0という値を持っており、この組成でも長いSe鎖が残っているように思われる。従って、I原子は必ずしもSe原子鎖を終端しておらず、遊離のI原子または I_2 分子が存在していることが考えられる。

このようにSe-Cl系とSe-I系とではセレンとハロゲンの結合の様子が大きく異なっている。この違いの原因としてClとIの電気陰性度の違いが考えられる。表4には、セレンとハロゲン元素の電気陰性度をまとめている。SeとIとの電気陰性度の差0.11はSeとClとの差0.61よりたいへん小さい。この結果、I原子または I_2 分子がSe鎖に近づいても電荷移動は小さくSe鎖は必ずしも切断されないことが考えられる。またSeとIとの結合が弱いと、IとSe及びIとの結合は互いに交代しながら平衡状態にあることが予想される。この様子を図31に示した。



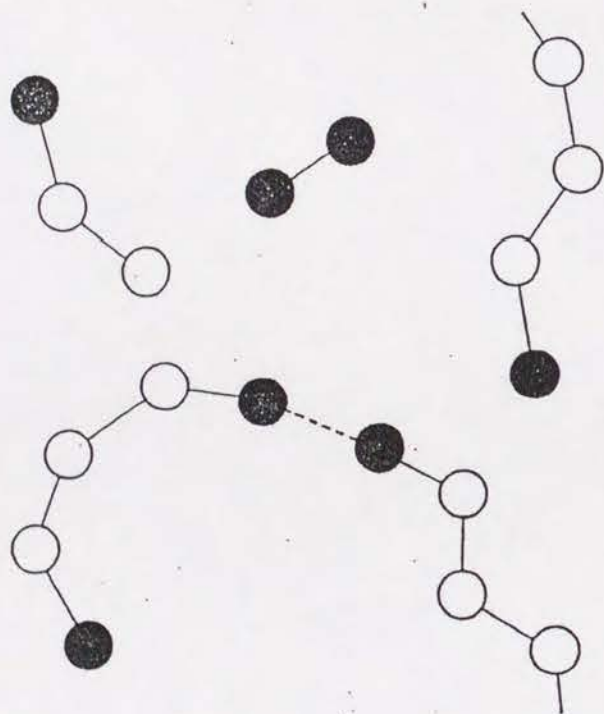
第29図 液体 $Se_{1-x}I_x$ について、フィットにより得られたSe原子周辺の(a)Se原子の配位数 N_{Se} 、(b)I原子の配位数 N_I をI濃度 x の関数として示す。図中の破線は、式(21a, b)により計算した N_{Se} 、 N_I の期待値である。



第30図 液体 $Se_{1-x}I_x$ について、フィットにより得られた(a)Se-Se結合距離 r_{Se-Se} 、(b)Se-I結合距離 r_{Se-I} をI濃度 x の関数として示す。

このモデルでは、I濃度が増してもSe鎖には長いものがのっけており、EXAFSの配位数についての結果を説明できる。また、SeとIとの間の電荷移動は小さいため、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ で生じたような結合距離の大きな変化はないと考えられる。

なお、液体中に存在していると考えられる I_2 分子はSeK吸収端のEXAFSにはなんらの寄与もしない。従って、 I_2 分子の存在を確かめることはできない。



第31図 液体Se-I混合系における原子間の結合の様子。○：Se原子。●：I原子。

3.3 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ のEXAFS

序論では、EXAFS振動 $\chi(k)$ にたいするSeとBrの寄与を分離することが困難であると述べた。しかし、次の節で述べるように液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ の中性子散乱実験の結果、この物質はBr-Se-Se-Br分子から構成されていることが予想される。またこの物質では、SeとBrの両方のK吸収端についてEXAFSを測定することができる。そこで、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ についてもEXAFS測定から分子の構造を求めることを試みた。

図32に液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ についてのSe-K吸収端及び、Br-K吸収端についてのEXAFS測定から求められた動径分布関数 $|F(r)|$ を示す。(a)がSe-K吸収端、(b)がBr-K吸収端についての結果である。(a)、(b)とも $r=2.0\text{\AA}$ 付近にピークがみられる。

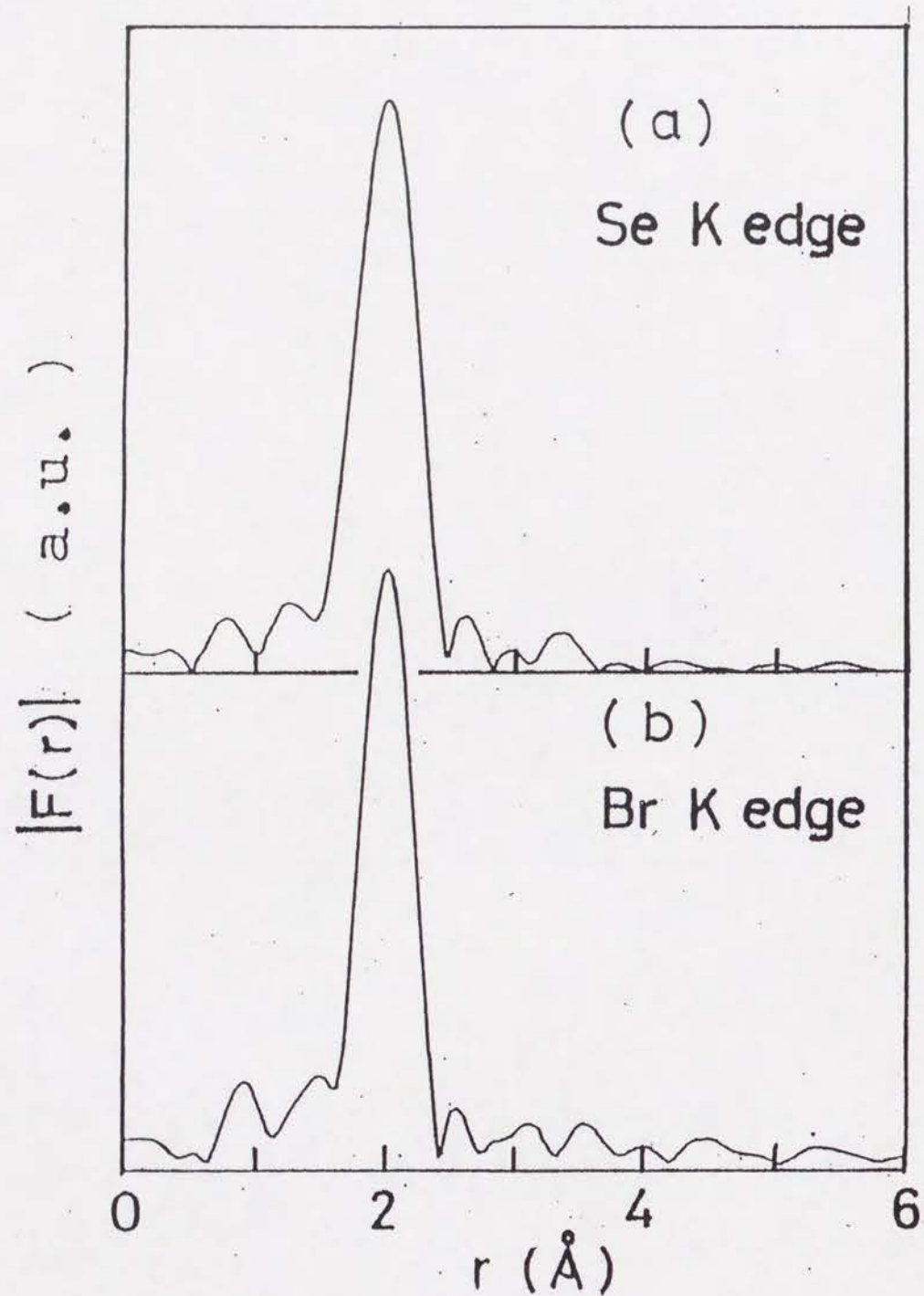
ここで、Br-Se-Se-Brという分子の形状からどの結合が $|F(r)|$ のピークに寄与しているかを考えてみると、

Se-K吸収端	Se-Br、Se-Se結合
Br-K吸収端	Br-Se結合

となることが分かる。そこで、次のような手順で解析を試みた。

Br-K吸収端についてのEXAFSには、Br-Se結合のみが寄与している。そこでまず、Br吸収端での $\chi(k)$ を用いて、Br-Se結合のパラメタを求める。次に、Se-K吸収端についての $\chi(k)$ を、Se-Br結合のパラメタは求めた値に固定しておいて、Se-Se結合を加えた形式でフィットを行いSe-Se結合のパラメタを求める。

この方法で得られた結合長と配位数は表5の通りである。中性子散乱で $r_{\text{Se}}=2.28\text{\AA}$ 、 $r_{\text{Br}}=2.38\text{\AA}$ という結果であったので、ほぼ一致



第32図 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ のEXAFS測定から得られた(a)Se原子周辺及び(b)Br原子周辺の動径分布関数 $|F(r)|$ 。

した結果が得られたと考える。

このように、Se-Br混合系のように一般にはEXAFSの結果の解析が困難な元素の組合せでも、構造についてある程度の知識があれば、十分な結果が得られる。

第5表 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ についてのEXAFS振動 $\chi(k)$ をカーブフィットすることにより得た、Se-Se及びSe-Br結合の結合長 r 、配位数 N 。Br-Se結合に付いてはBr-K吸収端近傍に於ける測定から求め、Se-Se結合に付いてはSe-K吸収端近傍での測定から求めた。

	Coordination number	Distance
Br-Se bond	1.0	2.36 Å
Se-Se bond	1.0	2.28

3.4 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の中性子回折による構造因子

図 3.3 は液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ についてパルス中性子回折実験により求めた相関関数 $S(Q)$ を示す。測定は $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ は室温、 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ については赤外炉を用いて加熱し融点直上の温度 75°C でおこなった。図の点が測定値であり、曲線は後述の動径分布関数 $g(r)$ の $r > 2.0 \text{ \AA}$ の領域を逆フーリエ変換した結果である。

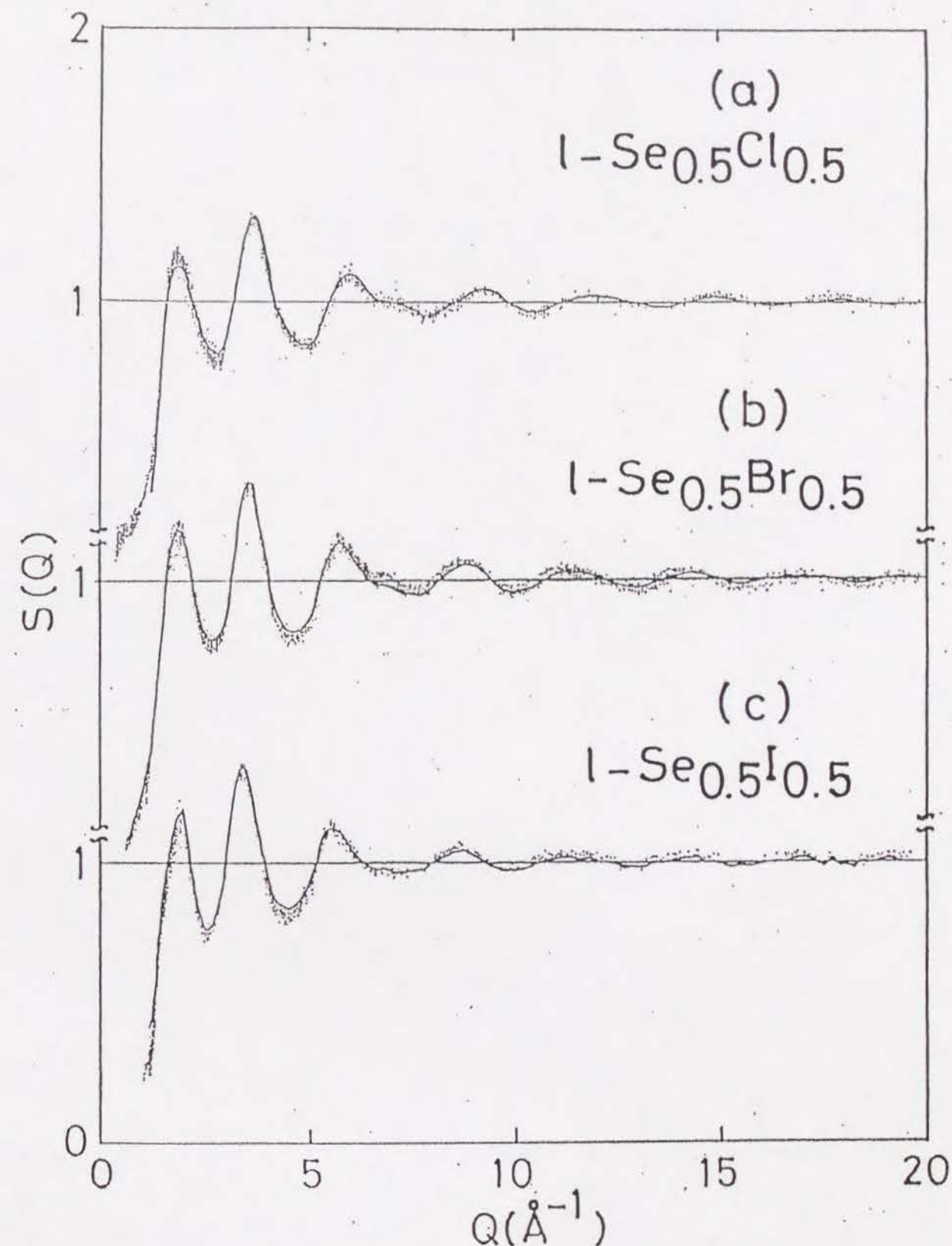
液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ については $Q \sim 20 \text{ \AA}^{-1}$ の高波数領域まではっきりとした振動が捉えられている。得られた $S(Q)$ について、 $Q \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の第一ピークより $Q \sim 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の第二ピークの方が振幅が大きいこと、第 3 ピークの高波数側 ($Q \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$) に肩が存在することが特徴としてあげられる。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ についても同様な結果が得られているが、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ に対する結果は積分時間の不足にもよるが高波数領域での振動が不明瞭になっている他、第 3 ピークの肩もはっきりしなくなっている。

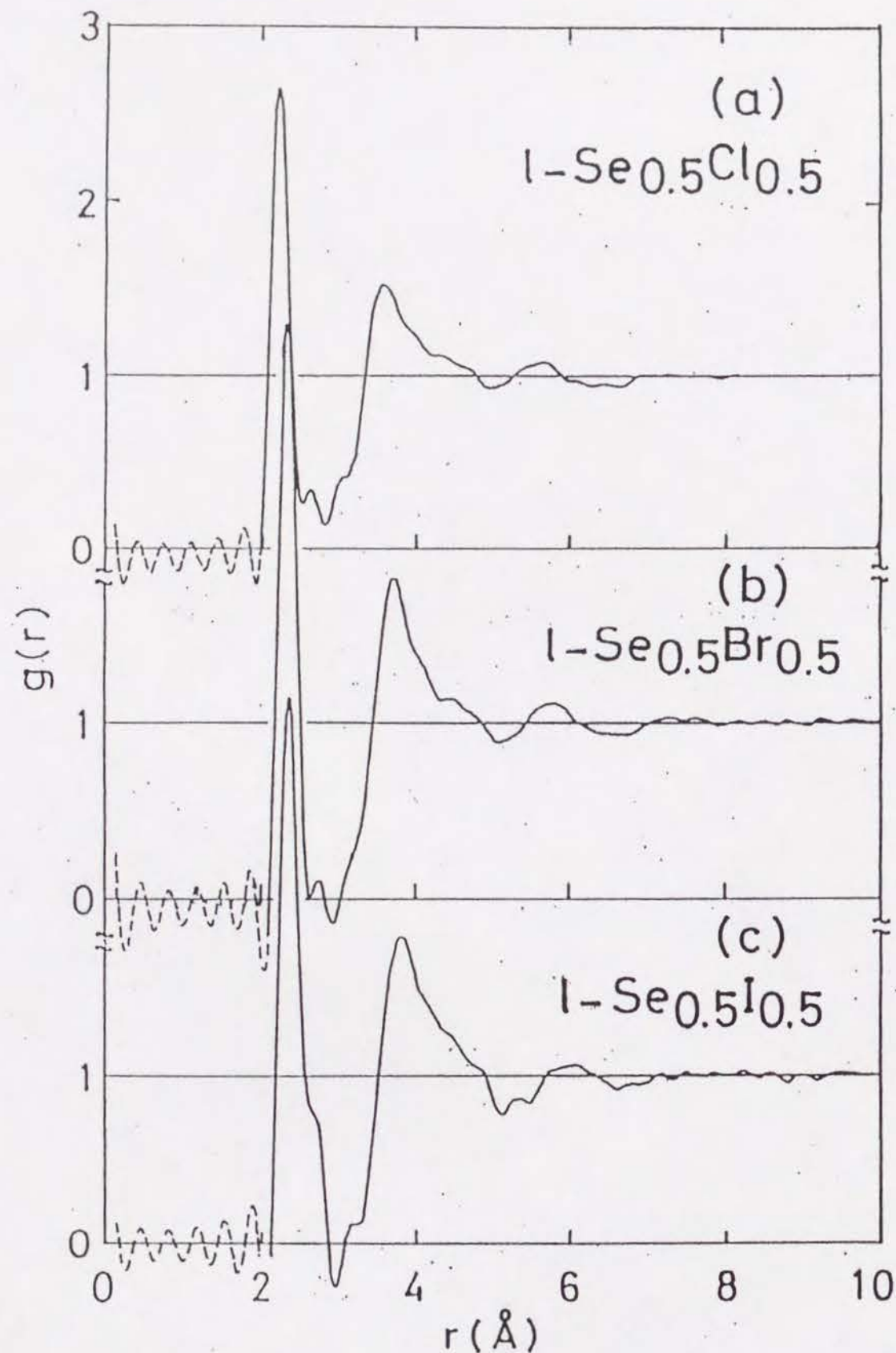
図 3.4 は、 $S(Q)$ からフーリエ変換

$$g(r) = 1 + \frac{1}{4\pi^3 \rho} \int_0^{Q_{\max}} \{S(Q) - 1\} \frac{\sin(Qr)}{Qr} 4\pi Q^2 w(Q) dQ \quad (22)$$

によって求めた液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の動径分布関数 $g(r)$ である。 $w(k)$ は Hanning 窓関数 (式 (8)) である。液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ では $r = 2.0 \text{ \AA}$ に非常に鋭いピークがみられる。このピークは Se_2Cl_2 分子の Se-Se 及び Se-Cl 結合を表していると思われる。また $r = 3.7 \text{ \AA}$ 付近に長距離側にかなり裾を引いた非対称な形状をした第 2 ピーク



第 3.3 図 パルス中性子散乱実験によって得られた、(a)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (室温)、(b)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (室温)、(c)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (75°C) の構造因子 $S(Q)$ 。図の点が測定データである。実線は、動径分布関数 $g(r)$ を逆フーリエ変換したもの。



第34図 構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換することによって得られた、(a) 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、(b) 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、(c) 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の動径分布関数 $g(r)$ 。

ークが現れている。第1ピークと第2ピークとの間の分離は非常によい。また、 $r=7.0\text{\AA}$ より遠い領域で相関がほとんど見られなくなっていることも特徴としてあげられる。長距離の領域で相関がみられないことは、図1に示した液体Seの動径分布関数で、 $r=10\text{\AA}$ 付近まで $g(r)$ に振動がみられるのと対照的である。このような液体Seの長距離での相関は、Seの鎖構造を反映していると考えられているので、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ の $g(r)$ は液体中にSeの長い鎖が存在しないことを示唆している。このことは、EXAFSによる結果とも符合している。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ でも、第1ピークが長距離側へと移動していることを除けば、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ と同様な $g(r)$ スペクトルが得られている。また液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ でも同様であるが、第1ピークの長距離側に肩がみられるようになる。この肩は、Se-SeとSe-Iの結合距離の違い、あるいは I_2 分子の存在を示唆していると考えられる。また $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ではみられなかった $r=7\text{\AA}$ 以遠での相関が現れているように見える。

これらの中性子散乱によるデータから液体セレン-ハロゲン混合系の構造を調べるため、以下のような解析を行った。中性子散乱では、EXAFSに比べて運動量移動 Q の小さい領域でも詳しいスペクトルが得られる。従って、実空間において長距離の範囲についても調べることができる。そこで中性子散乱の結果から分子間の配向相関を求めることを試みた。

ここでは、液体の構造を分子の構造と、分子間の配向の2段階に分けて調べる。即ち、構造因子 $S(Q)$ は次式のように2つの項に分けられる。

$$S(Q) = F_1(Q) + F_2(Q) \quad (23)$$

$F_1(Q)$ は、分子内の干渉による寄与を表す形状因子、 $F_2(Q)$ は、分子間の相関による寄与を表す項である。 $F_1(Q)$ 、 $F_2(Q)$ は i, j を原子の番号として次のように表される⁴³⁾。

$$F_1(Q) = \frac{1}{\sum_i b_i^2} \left\langle \sum_{i,j} b_i b_j e^{-iQr_{ij}} \right\rangle \quad (24)$$

$$F_2(Q) = \frac{1}{\sum_i b_i^2} \left\langle \sum_{a \neq b} \sum_{i \in a, j \in b} b_i b_j e^{-iQr_{ij}} \right\rangle \quad (25)$$

F_1 では1つの分子内の i, j についてのみ和を取り、 F_2 では i と j が異なる分子に属するときについてのみ和を取る。 r_{ij} は原子間距離であり、 $\langle \rangle$ は原子配置、分子の方位についての平均を表す。

第1段階として分子構造を与える $F_1(Q)$ を求めることを考える。液体の構造因子 $S(Q)$ は、式(23)のように F_1 と F_2 の和であるが、次のような理由で Q の大きい領域ではほぼ F_1 のみで決まっていると考えられる。 $F_1(Q)$ 、 $F_2(Q)$ はともに原子の熱振動などのゆらぎにより、指数関数の形で減衰するDebye-Waller Factorを含む。

$$\exp\left(-\frac{Q^2 \sigma^2}{2}\right) \quad (26)$$

この因子に含まれる σ^2 は原子間距離の平均2乗変位を表す。 σ を、分子内と分子間とで分けて考える。分子内での原子間距離のゆらぎは、共有結合をしている分子では 10^{-2} \AA 程度である。一方、分子間距離のゆらぎは分子内結合距離の揺らぎよりが大きいと考えられ、 10^{-1} \AA 程度であろう。従って、減衰因子の $\exp(-\sigma^2 Q^2/2)$ という形の寄与を考えると、 $Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$ の領域では、 $S(Q)$ はほとんど $F_1(Q)$ によって決まっていると考えられる。

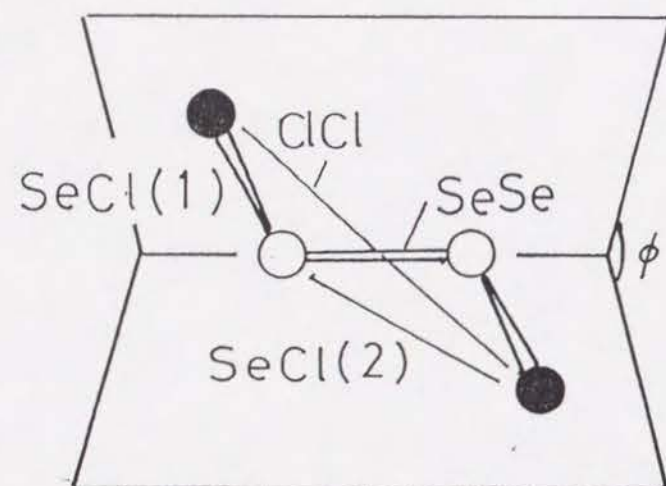
そこで、実験で得られた $S(Q)$ の $10 < Q < 19 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲を式(24)から求

まる $F_1(Q)$ のモデル関数でフィットすれば良いと考えられる。 $F_1(Q)$ のモデル関数としては、EXAFSの結果から、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ は Cl-Se-Se-Cl 分子から構成されていると考えられるので、この構造を念頭において、 $F_1(Q)$ として次の式を用いた。

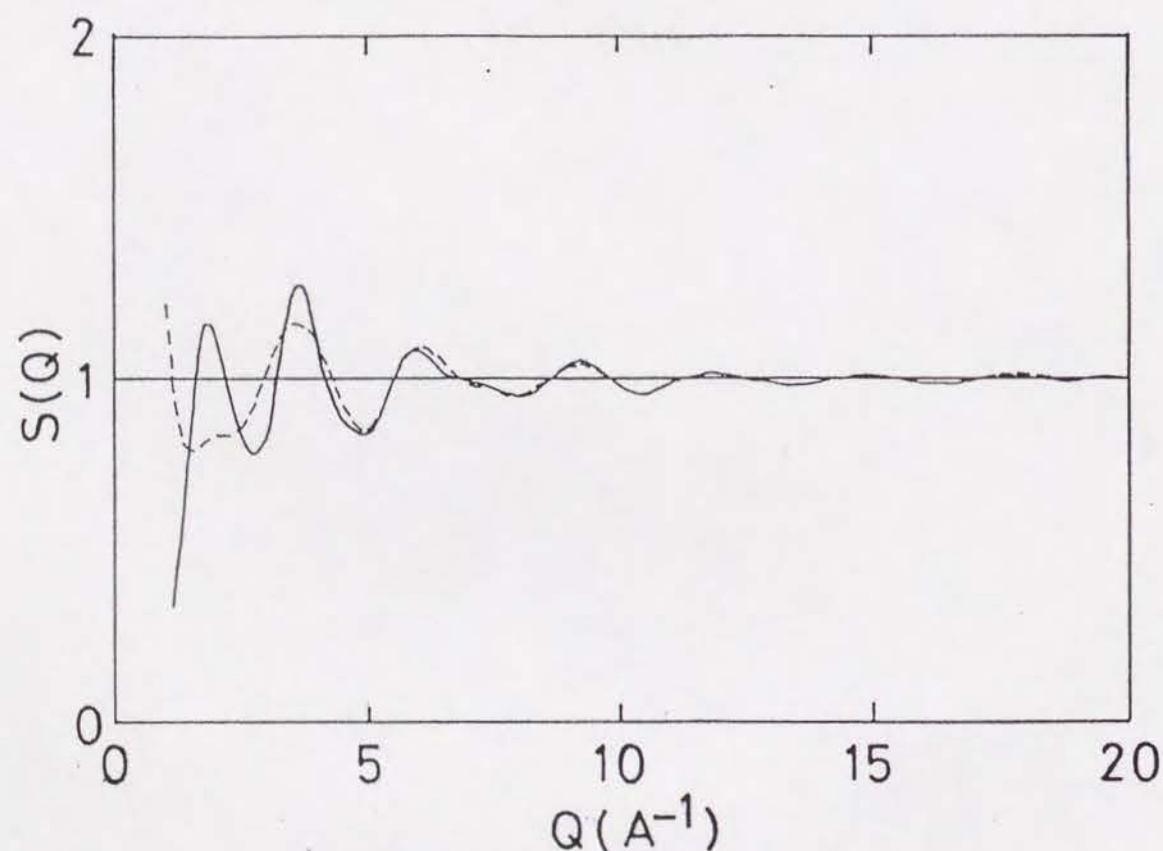
$$F_1(Q) = 1 + \frac{1}{b_{\text{Se}}^2 + b_{\text{Cl}}^2} \left\{ b_{\text{Se}}^2 \frac{\sin(QR_{\text{SeSe}})}{QR_{\text{SeSe}}} e^{-Q^2 \sigma_{\text{SeSe}}^2/2} + b_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin(QR_{\text{ClCl}})}{QR_{\text{ClCl}}} e^{-Q^2 \sigma_{\text{ClCl}}^2/2} + 2b_{\text{Se}}b_{\text{Cl}} \left[\frac{\sin(QR_{\text{SeCl}(1)})}{QR_{\text{SeCl}(1)}} e^{-Q^2 \sigma_{\text{SeCl}(1)}^2/2} + \frac{\sin(QR_{\text{SeCl}(2)})}{QR_{\text{SeCl}(2)}} e^{-Q^2 \sigma_{\text{SeCl}(2)}^2/2} \right] \right\} \quad (27)$$

b_{Se} 、 b_{Cl} は各々Se、Clによる中性子の散乱長である。 R_{SeSe} 、 R_{ClCl} 、 $R_{\text{SeCl}(1)}$ 、 $R_{\text{SeCl}(2)}$ は分子内の各原子間の距離であり(図35を参照)、 σ_{SeSe}^2 、 σ_{ClCl}^2 、 $\sigma_{\text{SeCl}(1)}^2$ 、 $\sigma_{\text{SeCl}(2)}^2$ は各原子間距離の平均2乗変位である。この $F_1(Q)$ を用いて $S(Q)$ のフィッティングを行った。フィットを行う手順として、まず $g(r)$ の第1ピークからSe-Se、Se-Cl(1)の距離をほぼ定めてから、この値を初期値として r 及び σ を可変のパラメータとして $S(Q)$ のフィットを行った。

図36に液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ についてのフィットの結果を示す。図の実線が実験により求められた $S(Q)$ 、破線が $F_1(Q)$ である。実験による $S(Q)$ の $Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$ の領域が $F_1(Q)$ と一致していることが分かる。それだけでなく、フィットを行っていない $7 \text{ \AA}^{-1} < Q < 10 \text{ \AA}^{-1}$ の領域でも2つの曲線は良く一致しているほか、さらに Q の小さい範囲でも実験結果の傾向を良く再現している。この結果から、先の2つの仮定即ち、



第35図 Cl-Se-Se-Cl分子の形状。式(27)で用いた原子対の記号を示す。○: Se、●: Cl。



第36図 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ の $S(Q)$ を式(27)によってフィットした結果。実線: 測定結果。破線: 計算値。フィットを行った範囲は、 $10 < Q < 19 \text{ \AA}^{-1}$ である。

i) 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ はCl-Se-Se-Clの形をした分子から構成されている。

ii) $Q > 10 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲では、 $S(Q)$ は $F_1(Q)$ で決まる。

が正しいと結論される。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ についても同様の式を用いて、フィッティングを行った。表6に求められた原子間距離、Se原子の結合角、2面角を示す。 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ については、Se原子の結合角、2面角ともに 90° に近い値となっている。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ について、Se-I結合の揺らぎが大きい値となっている。この結果は、EXAFSにおいて、Se-Iの結合が弱く、Seの長い鎖が残っているという結果と一致する。液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ に付いてのフィットの様子を図37に示す。フィットの結果を $S(Q)$ で見ると良く一致しているように思われるが、 $g(r)$ (図37(b))に変換して比較すると、第1ピークの肩の部分再現できていない。これは、液体中に I_2 分子が存在しており、そのI-I結合が $g(r)$ に寄与していることを示唆する。そこで、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の構造についてさらに次のような解析を試みた。

いま液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ のSe鎖の平均長を n として、液体が $\text{I}-(-\text{Se})_n-\text{I}$ 分子と I_2 分子とから次のような組成比で構成されているとする。

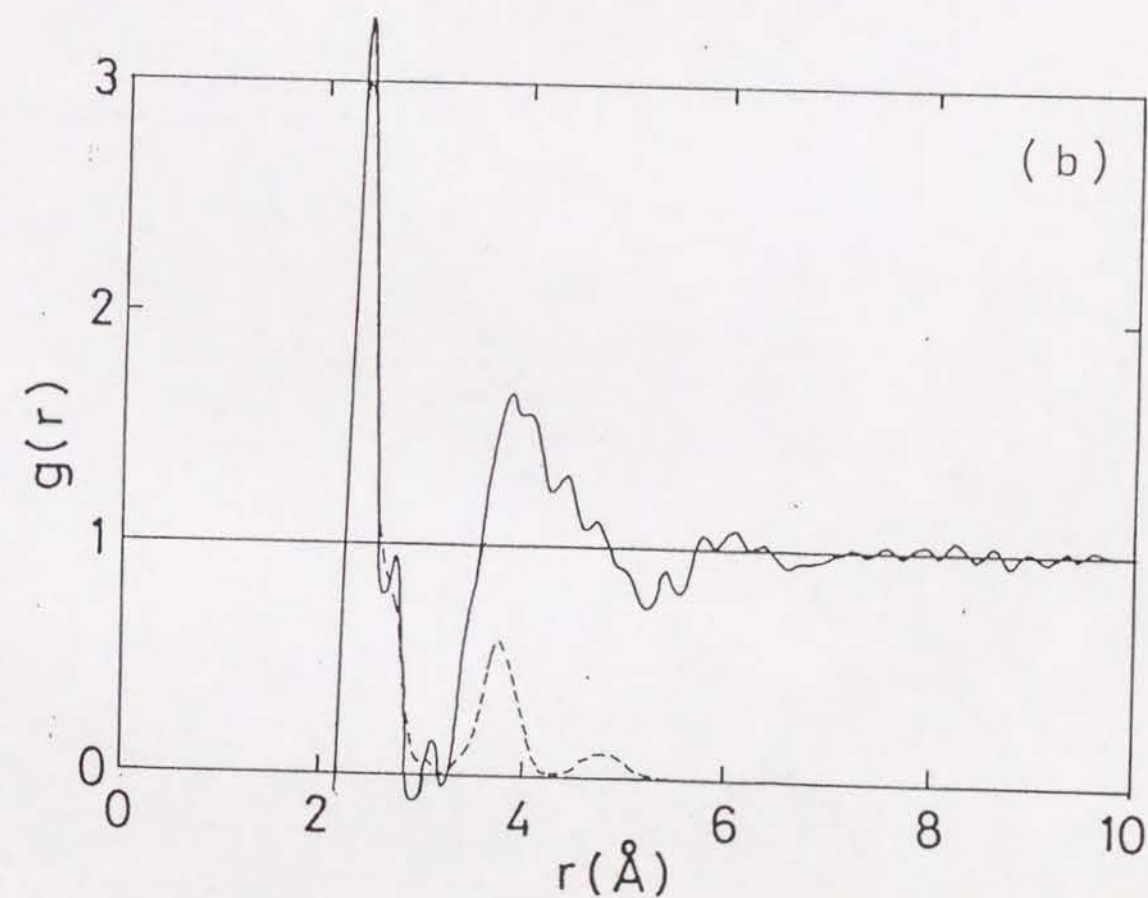
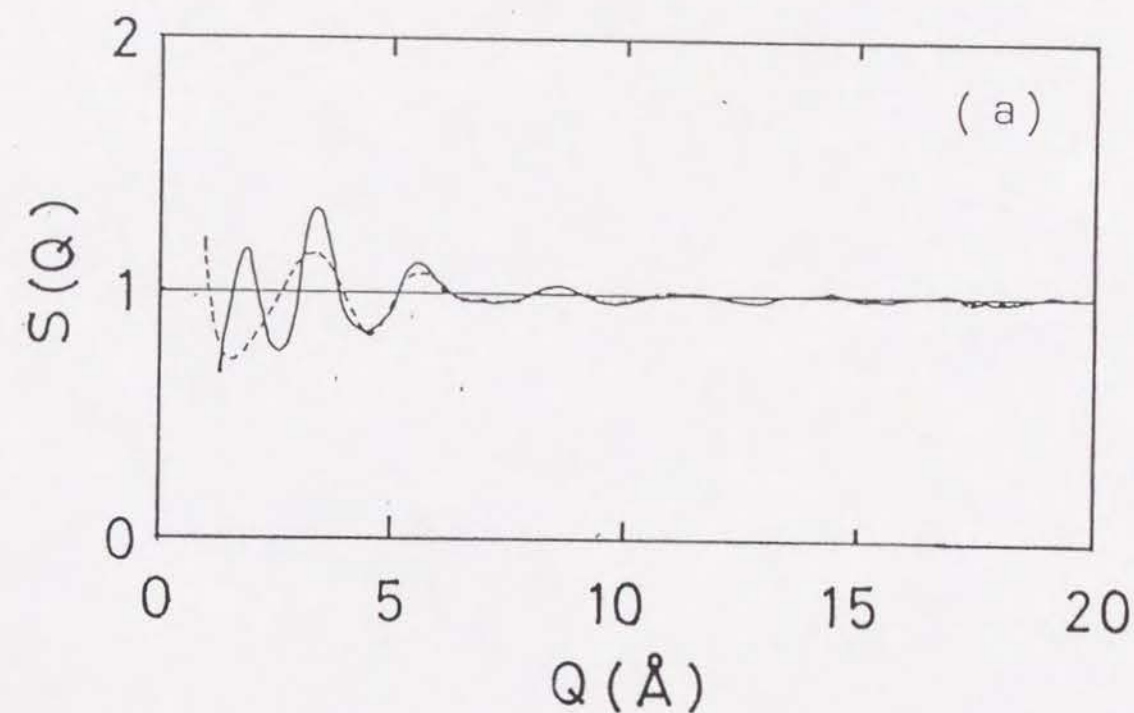
分子	組成
$\text{I}-(-\text{Se})_n-\text{I}$	1
I_2	$(n-2)/2$

この混合物には、3種の結合距離 R_{SeSe} 、 R_{SeI} 、 R_{II} が含まれている。

第6表 構造因子 $S(Q)$ を式(27)を用いてフィットすることにより得た、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の分子の構造。各原子間の距離とともに、Se原子のボンド間の角及び4個の原子で構成される2面角を示す。

atomic distances/root-mean-square displacement				
sample	Se-Se	Se-X(1)	Se-X(2)	X-X
1- $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	2.32 Å	2.19 Å	3.52 Å	4.37 Å
	± 0.06	± 0.08	± 0.14	± 0.20
1- $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	2.28	2.38	3.66	4.57
	± 0.07	± 0.09	± 0.14	± 0.18
1- $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$	2.34	2.52	3.75	4.77
	± 0.08	± 0.19	± 0.16	± 0.19

sample	bond angle	dihedral angle
1- $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	102°	85°
1- $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	104	83
1- $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$	101	89



第37図 (a)液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ の $S(Q)$ を式(27)によってフィットした結果。実線：測定結果。破線：計算値。フィットを行った範囲は、 $10 < Q < 19 \text{ Å}^{-1}$ である。(b)図(a)の結果をフーリエ変換し、 $g(r)$ の形で比較したもの。

これらの結合距離と平均鎖長 n をパラメータとして、 $g(r)$ の第 1 ピークについて最小自乗フィットを行った。この結果、平均鎖長は 3 ~ 4 の値が得られ、EXAFS による配位数の結果から予想される値と一致している。

これまでの結果から、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ は X-Se-S $e\text{-X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) という分子からなっているということが結論された。そこでこれらの試料について、三沢の方法に従い³²⁻³⁴⁾、分子間の相関 $F_2(Q)$ について考察する。

$F_2(Q)$ を表す式 (25) の中で距離 r_{ij} を分子間の距離 R_{ab} と分子内の座標 r_i, r_j とに分けて考える。

$$r_{ij} = R_{ab} + r_j - r_i \quad (28)$$

i, j は、異なる分子 a, b に含まれる原子の番号である。 R_{ab} は分子の規準点間の距離である。 r_i, r_j は、各分子の規準点から、 i 及び j 原子までの距離である。こうすると $F_2(Q)$ は次のように 2 つに因子の積であらわされる。

$$F_2(Q) = \frac{1}{\sum_i b_i^2} \sum_{i,j} b_i b_j \langle \exp(-iQR_{ab}) \times \exp(-iQ(r_j - r_i)) \rangle \quad (29)$$

原子 i, j は各々分子 a, b に含まれているとする。 R_{ab} は、分子 a, b の規準点間のベクトルである。 $F_2(Q)$ は分子間の相関であるから $R_{ab} \neq 0$ である分子についてのみ和を取ることを Σ' で表している。

まず分子間には配向相関がなく、分子が充填されていると考える。すると平均 $\langle \rangle$ は次のように簡単になる。

$$\frac{1}{\sum b_i^2} \Sigma' \langle \rangle = \sum_{a,i,j} \langle e^{-iQR_{ab}} \rangle \langle |e^{-iQ(r_j - r_i)}|^2 \rangle = (S_u(Q) - 1) F_u(Q) \quad (30)$$

$F_u(Q)$ は分子の規準点からみたときの形状因子で、 Se_2Cl_2 分子では次のようである。

$$F_u(Q) = \frac{2}{b_{\text{Se}}^2 + b_{\text{Cl}}^2} \left\{ b_{\text{Se}} \frac{\sin(Qr_{\text{Se}})}{Qr_{\text{Se}}} + b_{\text{Cl}} \frac{\sin(Qr_{\text{Cl}})}{Qr_{\text{Cl}}} \right\}^2 \quad (31)$$

$S_u(Q)$ は、分子の規準点の分布を表す構造因子⁴⁴⁾ である。本研究では、相関を持たない Se_2Cl_2 分子により構成されている液体は、hard sphere ポテンシャルによる構造因子 $S_{\text{hs}}(Q)$ でその $S_u(Q)$ を近似できると仮定した。実際には Percus Yevick 解⁴⁵⁾ を用いた次の式を使った。

$$S_u(Q) - 1 = (S_{\text{hs}}(Q) - 1) \exp\left(-\frac{\Delta h^2 Q^2}{2}\right) \quad (32)$$

$$S_{\text{hs}}(Q) = 1 / \{ 1 - n_0 C(Q) \}$$

$$C(Q) = -4\pi s^3 \int_0^\infty ds' s'^2 \frac{\sin s' Q s}{s' Q s} (d + \beta s' + \gamma s'^3)$$

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \quad (33)$$

$$\beta = -6\eta(1 + \frac{1}{2}\eta) / (1 - \eta)^4$$

$$\gamma = \frac{1}{2}\eta\alpha$$

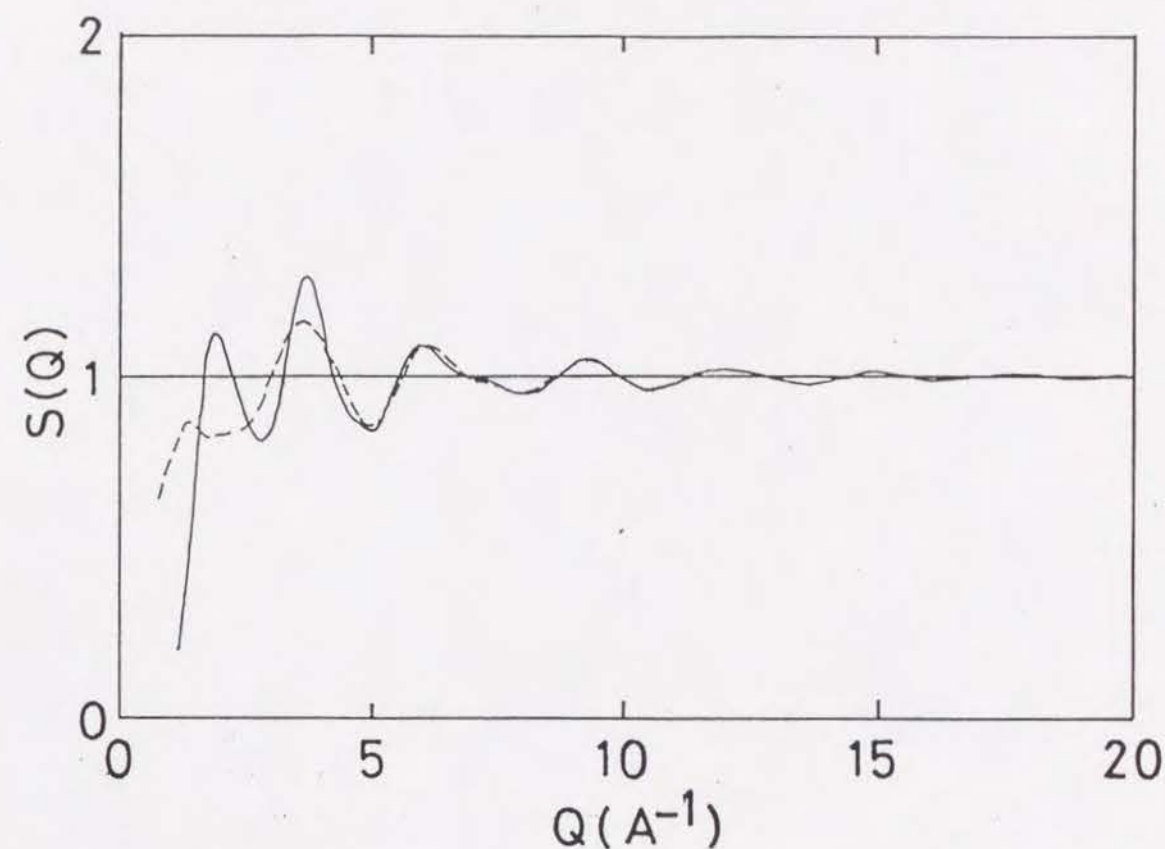
η は分子の packing fraction、 s はポテンシャルの半径である。 $S_{\text{hs}}(Q)$ に掛かっている指数関数は Hard sphere ポテンシャルを使っているために、 Q が大きいところで振幅が大きくなりすぎるのを抑えるために導入したものである。液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 中で Se_2Cl_2 分子が配向相関を持たなければ、 $S(Q)$ は $F_1(Q) + F_2(Q)$ で表されるはずである。そこで、 $S(Q)$ について s をパラメータとして最小自乗フィットを行った。

このとき、 $F_1(Q)$ 、 $F_u(Q)$ を決めるための分子の形状には、 $F_1(Q)$ によるフィットで得られた値(表6)を用いた。図38に、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ についてのフィットの結果を示す。図36と比べてあまり改善されたようには思われない。また、図39に図38の結果をそれぞれフーリエ変換した結果を示す。 $F_2(Q)$ によって、第1、第2ピークの位置は再現されているが、 $r=5\sim 7\text{\AA}$ に見られる構造は全く再現されていない。また実験では、第1ピークと第2ピークは、よく分離されているが、フィットの結果では、ピーク間の谷の部分にしみだしたようになっている。これは、最近接の分子が、互いに自由な方向を向くことができるので、異なる分子の原子どうしが近づくことができるためと考えられる。

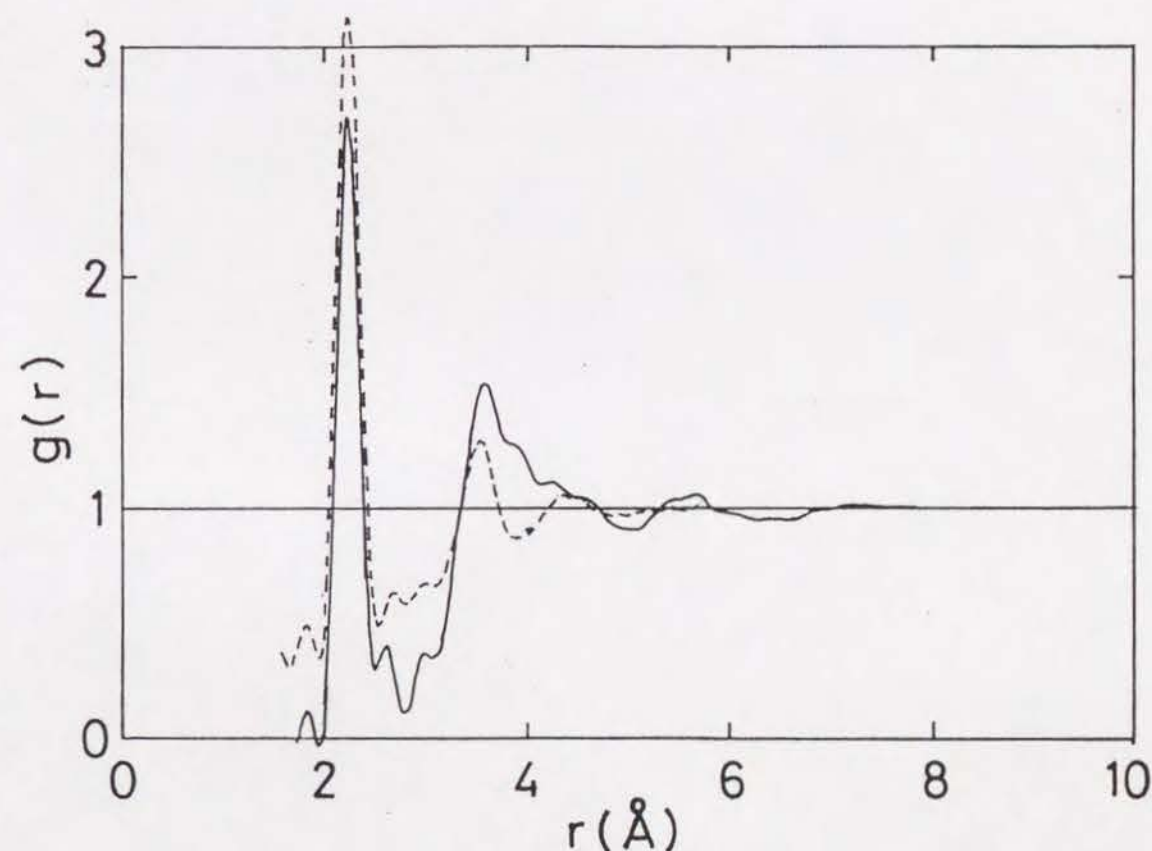
このような問題を改善するため、次のような方法で、最近接分子間に配向相関を取り入れた解析を行った。分子間の配向を考える際
(1) 最近接の分子のみが配向相関を持つ。(2) 最近接より遠い分子は、やはりHard sphere ポテンシャルで表される相関のない構造因子で表される、という仮定をおいた。いま相関を持っている2つの分子が図40のような配置を取っているとすると、この分子対からの $F_2(Q)$ への寄与は、

$$\frac{1}{2b_{\text{Se}}^2 + 2b_{\text{Cl}}^2} \sum_{i,j} b_i b_j \frac{\sin(Q R_{ij})}{Q R_{ij}} e^{-Q^2 \sigma_{ij}^2 / 2} \quad (34)$$

である。 R_{ij} は、与えられた配向のもとでの原子間距離である。 σ_{ij} は、 R_{ij} のゆらぎを表す。 $F_2(Q)$ にこの寄与を加えるときには、同じ分子の $F_2(Q)$ への寄与を引いておかなければならない。そこで $F_2(Q)$ から、距離 R_0 を中心として幅 ΔR_0 内に分布する分子の寄与を差し引



第38図 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ の $S(Q)$ について、分子間に配向の相関がないとしてフィットを行った結果。実線：測定結果。破線：計算値。



第39図 第38図をフーリエ変換して、 $g(r)$ の形で比較したもの。実線：測定結果。破線：計算値。

いた。以上のことから、分子間の配向相関を取り入れたことによる構造因子 $S(Q)$ への補正 $\Delta S(Q)$ は次のようになる。

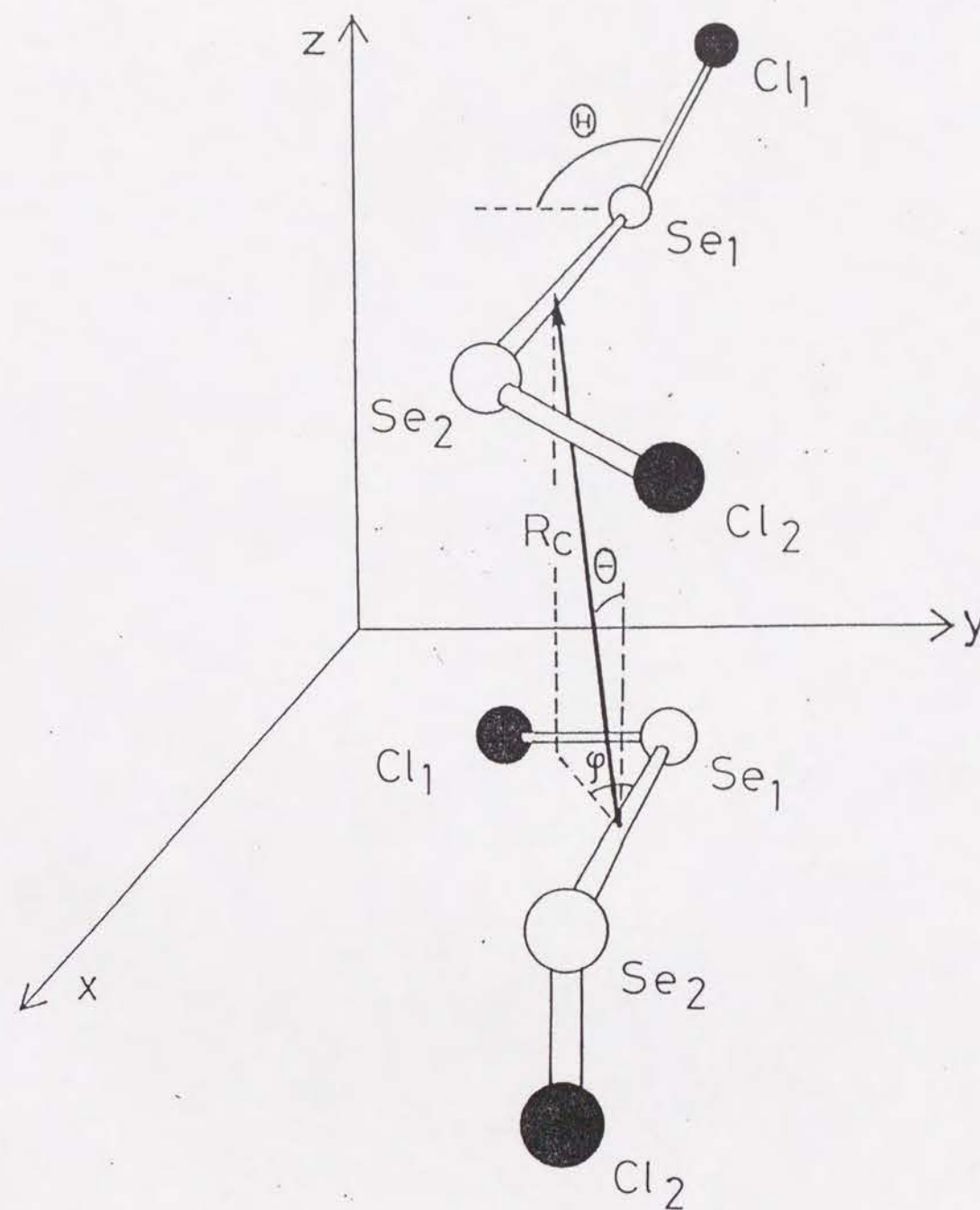
$$\Delta S(Q) = n_c \left\{ \frac{1}{2b_e^2 + 2b_a^2} \sum_{i,j} b_i b_j \frac{\sin(Q R_{ij})}{Q R_{ij}} e^{-Q^2 \sigma_{ij}^2 / 2} - F_u(Q) \frac{\sin(Q R_u)}{Q R_u} e^{-Q^2 \Delta R_u^2 / 2} \right\} \quad (35)$$

第1項が相関を表す部分。 n_c は配向相関を持っている分子数である。 R_{ij} は、与えられた配向における中心分子の i 原子と第1近接分子の j 原子との距離である。また σ_{ij} は同じ原子間の距離の揺らぎを表しているが、ここでは簡単のため $\sigma_{ij} = \Delta_c R_{ij}$ とした。また $\Delta S(Q)$ の第2項は $F_2(Q)$ から差し引かれる部分である。

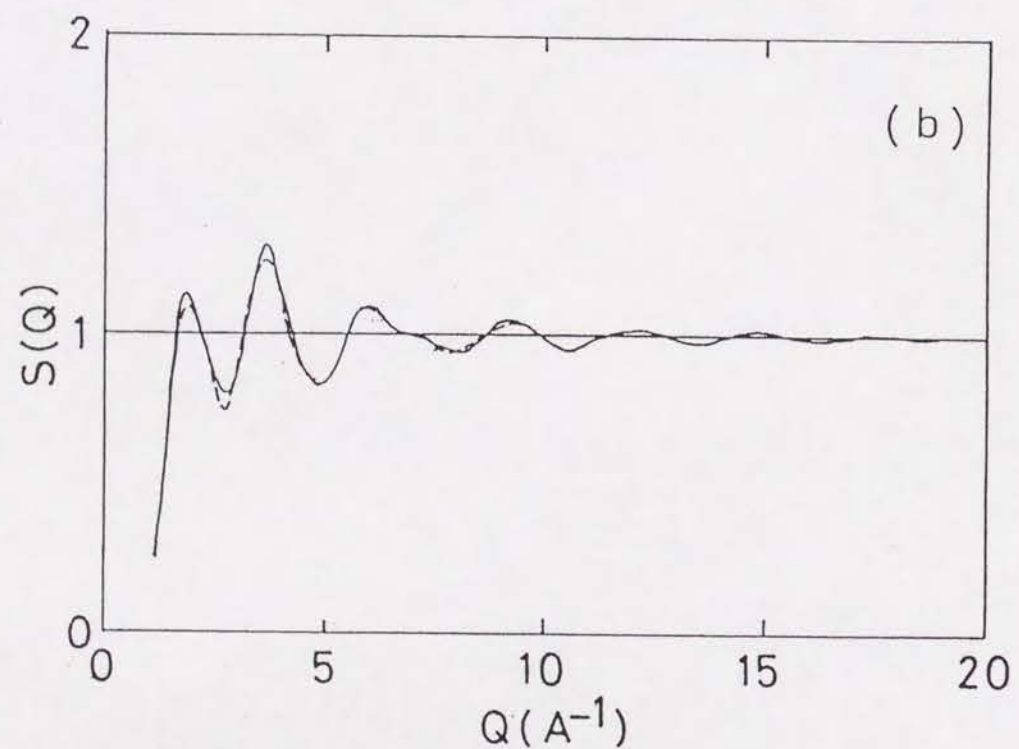
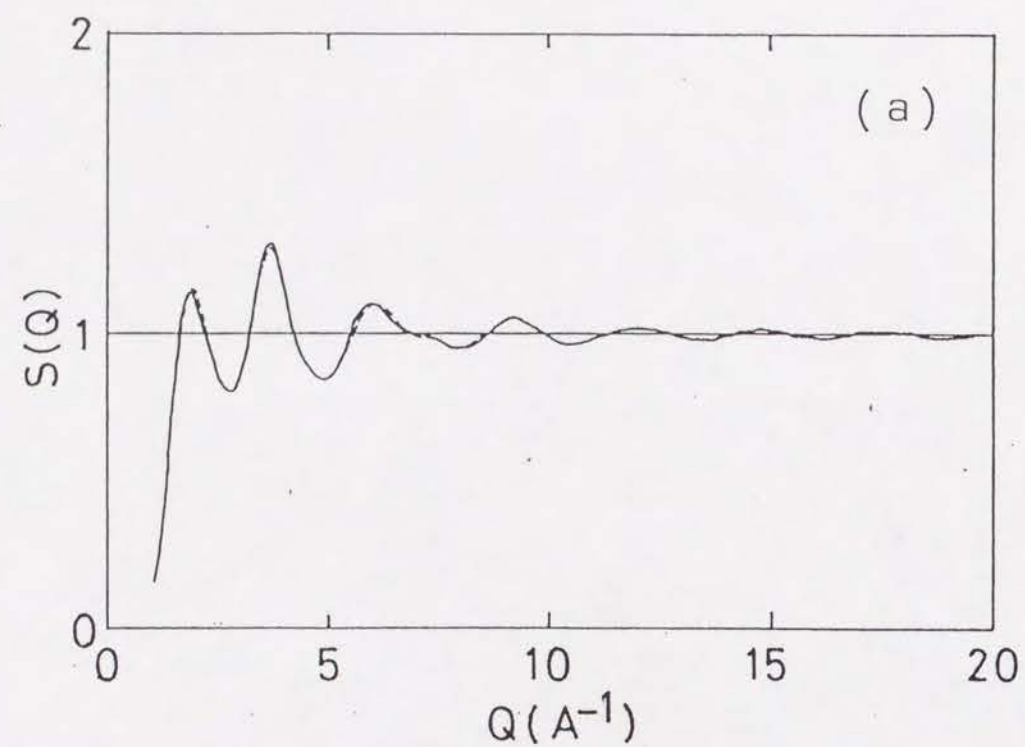
以上の式を用いて $S(Q)$ をフィットすればよいが、パラメータが多くて不安定であるので次のような制限を加えた。 $F_1(Q)$ 及び $F_u(Q)$ に含まれる分子の形状は、先に求めた値を用い、固定されたパラメータとした。また図8に示されている、結晶 SeCl_2 、結晶 SeBr_2 の構造を見ると分かるように対になっている分子の Se-Se 結合軸は互いに平行になっている。そこで、今回の解析では、液体状態でも Se-Se 結合軸は平行になるように配向するという制限を加えた。この制限により分子間の配向は次のパラメータにより決定される。

分子間距離	R_c
方位角	θ, ϕ
第2の分子の Se-Se 結合を軸とした回転角	Θ

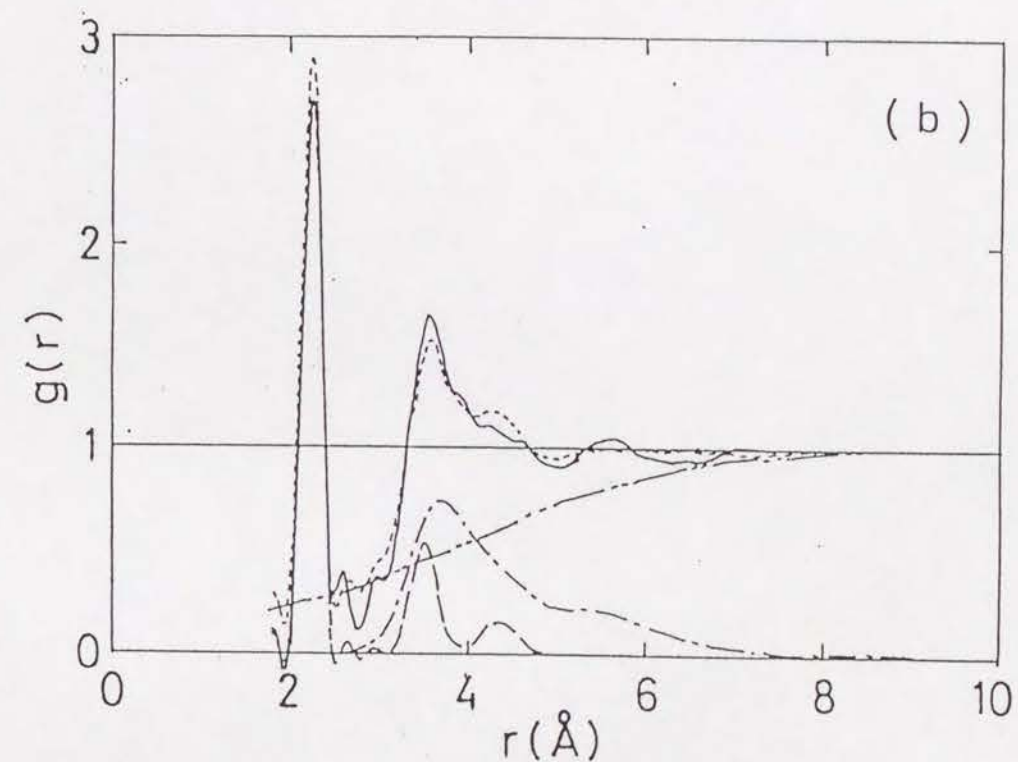
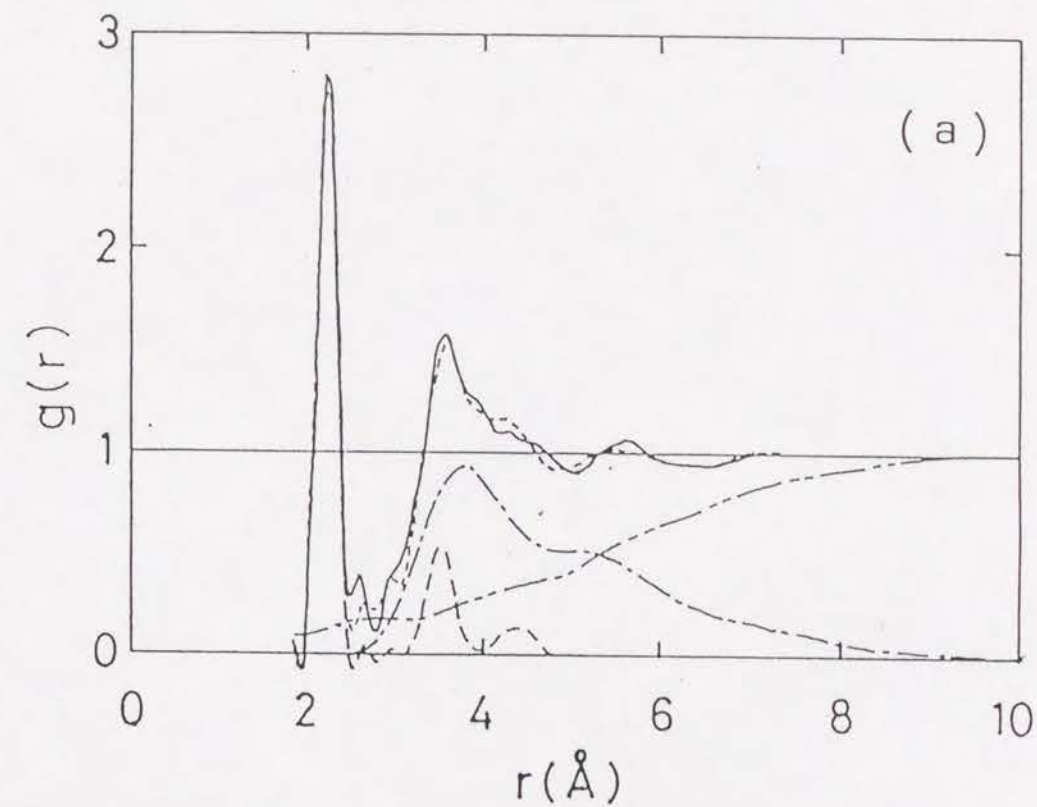
これらのパラメータの取り方を図40に示す。



第40図 2個の Se_2Cl_2 分子の配向状態。分子の極座標 (R_c, θ, ϕ) 及び、分子の回転 Θ を定義している。またフィットにより得られたもっともらしい配置を示している。



第4.1図 液体Se_{0.5}Cl_{0.5}について分子間の配向相関も取り入れてフィットを行った結果。(a) 2分子が対掌体となるように配向している場合。(b) 2分子が同形であるように配向している場合。実線：測定結果。破線：計算値。



第4.2図 第4.1図をフーリエ変換して、 $g(r)$ の形で比較したもの。実線：測定結果、点線：計算値、破線：分子の形状因子 F_1 、一点鎖線：配向している分子の動径分布（式(35)）、二点鎖線：配向していない分子の動径分布（式(36)）。

さらに分子の配向を調べる上で注意しなければならないのは、 Se_2Cl_2 分子は C_2 対称性しか持たないため、対掌体が存在することである。よって2分子が配向するとき、互いに同形であるときと、対掌体であるときの2つの場合がある。解析では、この2つの場合について別々にフィットを行い、よりよく実験結果を再現する方を選択した。尚フィットの初期条件には、結晶状態に近い配向を取った。

以上の方法でフィットを行った結果を図4-1に示す。(a)は配向分子が対掌体である場合、(b)は同形である場合である。(a)は実験で得られた $S(Q)$ をよく再現しているように見える、(b)は多少ずれが大きいように見えるが(a)と大差はない。そこで詳しく比較するために図4-2にフーリエ変換を行い実空間での動径分布関数の形で示した。図の実線が実験結果、点線がモデルによるフィッティングの結果を示す。やはり(a)が配向分子が対掌体である場合、(b)が同形である場合である。(a)では、計算結果と実験結果との一致は大変によく、6Å付近にみられる構造まで再現していることが分かる。これに対して、(b)の方は、6Å付近の構造が再現されず、計算では平均的な分布しか現われていない。このことから液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 中では Se_2Cl_2 分子は互いに対掌対になるように配向していると考えられる。配向の様子を詳しくみるため、図4-2には、 Se_2Cl_2 分子内の動径分布関数を破線で、配向している分子間の分布関数、即ち式(34)のフーリエ変換が表す量を一点鎖線で、また、配向している分子を除いたHard sphereによる分布関数即ち式(36)のフーリエ変換を二点鎖線で表している。

$$(S_u(\theta) - 1) F_u(\theta) - n_c F_u(\theta) \frac{\sin(\theta R_u)}{\theta R_u} e^{-\theta^2 \Delta R_u^2 / 2} \quad (36)$$

これを見ると非常に鋭い第1ピークは分子内のSe-Se及びSe-Cl結合で構成されていることが分かる。これに対して、 $g(r)$ の非対称な第2ピークは、分子内のSe-Cl間距離にも対応しているが、大部分は分子間の相関により形成されている。このようすをさらに詳しく調べるために、表7に2分子に含まれる各原子間の距離をまとめたものを示す。第2ピークのある4.5Å付近には分子間のSe-Cl、Se-Se対があり、これらの原子間相関が $g(r)$ の第2ピークを形作っている。

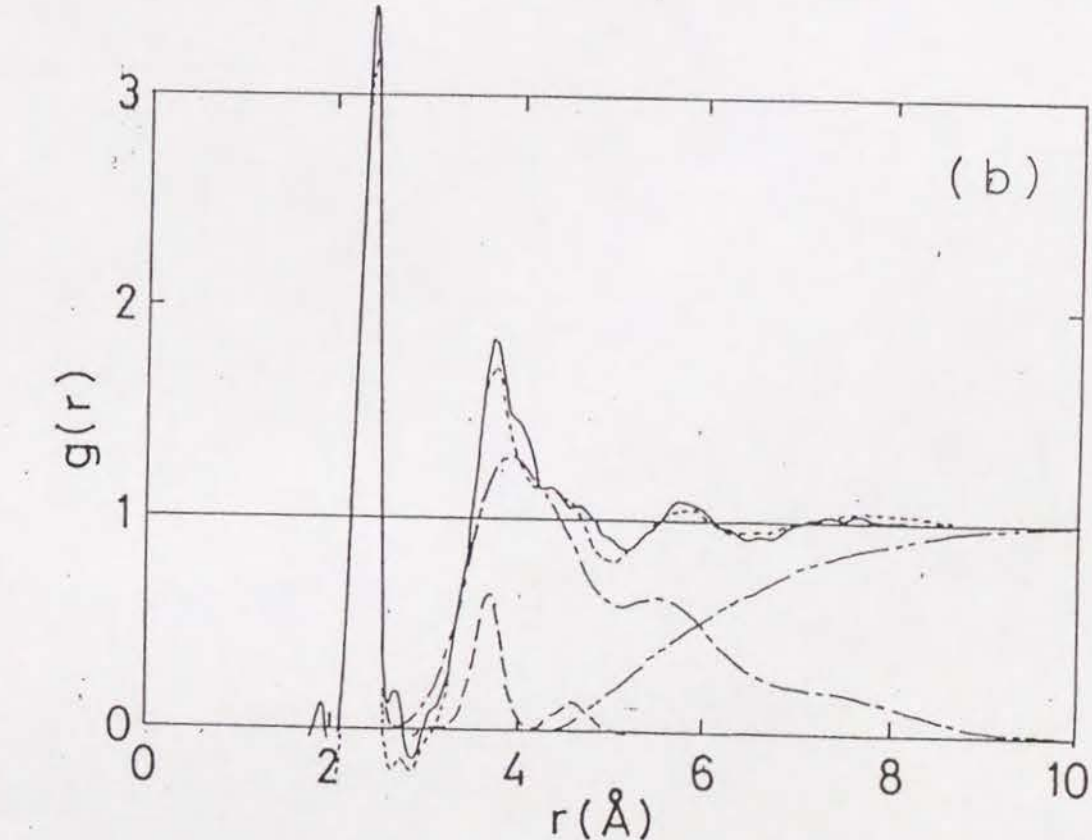
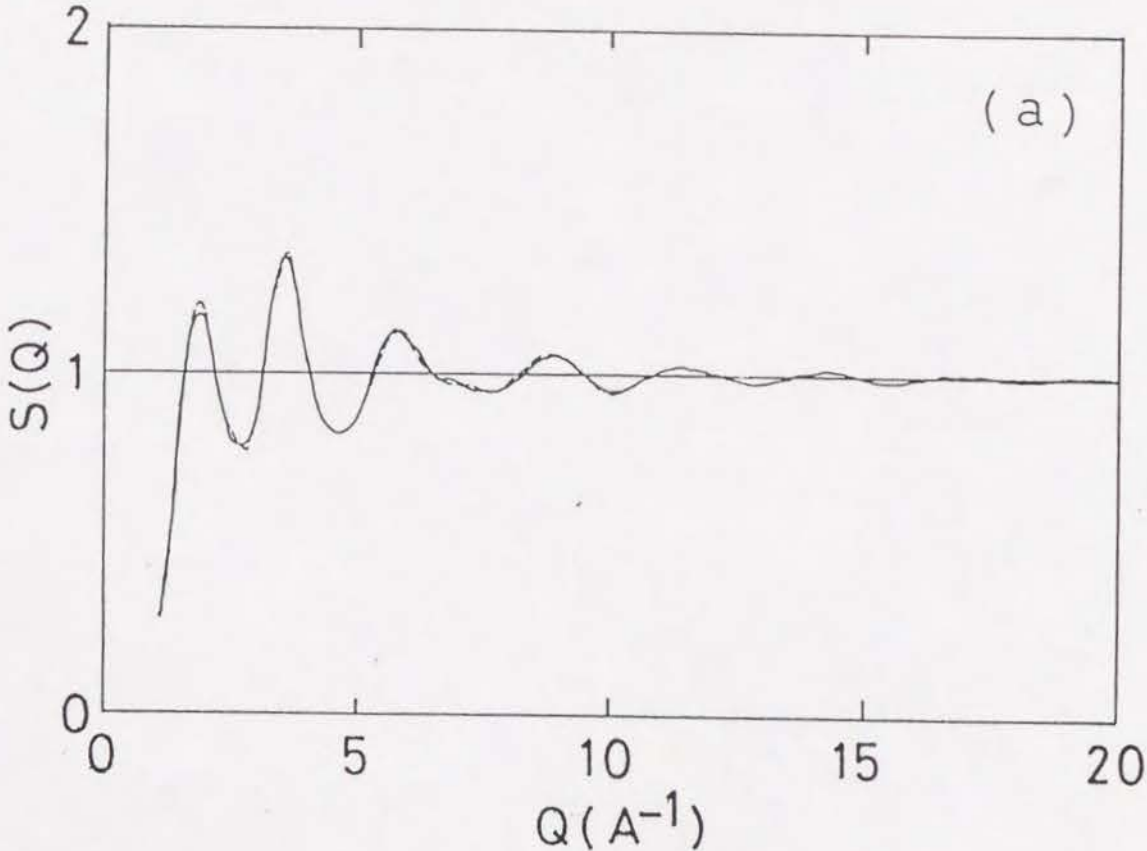
同様の解析を液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ についても行った。その結果、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ についても、互いに対掌対である Se_2Br_2 分子が配向している場合の方がよい一致が得られた。フィットの結果を図4-3に示す。フィットの結果得られた、分子間相関を表すパラメータを液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ と液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ について表8にまとめた。また図4-0には、以上の解析からもっともらしいと考えられる2分子の配向を示している。

第17表 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 中の配向している2個の Se_2Cl_2 分子の各原子間の距離。
単位Å。

		Molecular 1			
		Se1	Se2	Cl2	Cl2
Molecular 1	Se2	2.3			
	Cl1	2.2	3.5		
	Cl2	3.5	2.2	4.4	
Molecular 2	Se1	4.2	5.5	3.6	7.3
	Se2	4.0	4.2	3.6	6.2
	Cl1	6.4	7.4	5.5	9.2
	Cl2	5.0	5.0	5.5	7.1

第8表 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ について分子間配向相関まで取り入れてフ
ィットを行った結果得られた配向のパラメタ。記号に付いては、本文及び図40を
参照。

sample	R_c	θ	ϕ	Θ	n_c	δ_c	s	Δ_{hs}	R_u	ΔR_u
1- $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	4.2Å	35°	50°	53°	5.9	0.10	3.9Å	0.03Å	4.9Å	0.1Å
1- $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	4.5	38	50	52	6.4	0.08	4.2	0.02	4.7	0.3



第43図 液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ について分子間の配向相関も取り入れてフィットを行
った結果。2分子が対掌体となるように配向している場合。(a)構造因子 $S(Q)$ の比
較。実線：測定結果。破線：計算値。(b) (a)の結果をフーリエ変換して、 $g(r)$
の形で比較したもの。実線：測定結果、点線：計算値、破線：分子の形状因子 P_1 、
一点鎖線：配向している分子の動径分布(式(35))、2点鎖線：配向していない
分子の動径分布(式(36))。

S 4. ま と め

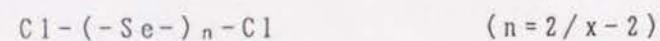
本研究では、液体セレン-ハロゲン混合系の EXAFS 及び中性子散乱実験を行い、液体の構造について解析を行った。

液体試料の EXAFS 測定を行うため、液体薄膜試料を長時間保持できる石英容器を新しく開発した。この容器を用いて、液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ 及び液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ の Se-K 吸収端近傍での EXAFS 測定を行い、S/N比のよいスペクトルを得ることができた。

EXAFS スペクトルをカーブフィットにより解析し、Se原子の周りのセレンとハロゲンの配位数及び結合長を求めた。この結果、以下のことを見いだした。

1) 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ について

- i) Se原子の周りのSeとClの配位数を求めた結果は、液体中のCl原子は殆どSe原子と結合しており、液体は



という分子から構成されているというモデルでよく説明できる。

ii) Cl濃度 x が増すにつれ、Se-Se、Se-Cl結合ともその結合

長が短縮する。Se-Se結合は $x=0.3$ から $x=0.5$ にかけて急速に短縮するが、Se-Cl結合は、より x の小さい範囲で短縮が始まる。

このような結合長の変化は、電気陰性度の違い及び電荷移動の変化を考慮することにより説明できる。

2) 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ について、

- i) 液体 $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ とは異なり、I原子は必ずしもSeと結合していない。そのため、液体中には、 $n=2/x-2$ で与えられるよりも長いSe鎖が存在している。また遊離のI原子または I_2 分子の存在が予

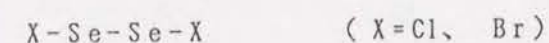
想される。

- ii) Se-Se及びSe-I結合距離は、I濃度 x が増加しても大きな変化をしない。このことは、Iの電気陰性度がSeのそれに近いため、Se原子とI原子の間での電荷移動が大きいことを示唆している。

液体 $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ では、I原子と、Se及びI原子との結合が交代しながら一種の平衡状態にあると考えられる。

次に、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ についてパルス中性子散乱実験を行い、分子の構造及び、分子間の配向相関について解析を行った。

構造因子 $S(Q)$ の高波数領域 ($Q>10 \text{ \AA}^{-1}$) でカーブフィットを行い分子の構造を求めた結果、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ と液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ については、EXAFS から予想されるように、



の鎖状分子から構成されることが分かった。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ については、EXAFS の結果と同様に I_2 分子が遊離していることを示唆する結果となっている。さらに、Se原子鎖の平均長を求めることを試みた結果、 $n=3\sim4$ という値を得た。

液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ 、液体 $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ については、分子の形状が明らかとなったので、さらに分子間の配向についても解析を行った。まず、分子間には配向の相関がないと仮定して $S(Q)$ を求めたところ、測定結果を再現することは、できなかった。そこで、最近接の分子がある配向を持って存在していると仮定した解析を行ったところ、測定結果をほぼ完全に再現することができた。また、 $\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ と $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ とでおよそ同じ配向を持っていることが分かり、配向の相関

を持っている2つの分子は互いに対掌体となっていることが明らかとなった。

謝 辞

液体セレンーハロゲン混合系という興味深いテーマについて、実験及び解析法について指導していただき、また本論文をまとめるにあたり、貴重な議論をしていただきました遠藤裕久先生に感謝致します。八尾誠先生には、実験その他様々な事について長年指導をしていただきました。遠藤研究室の川北至信氏には、試料作製の他、実験全てにわたり協力をしていただきました。高エネルギー物理学研究所の三沢正勝先生には、中性子回折実験の指導・協力をしていただき、結果の解析のための方法を学ぶことができました。また、EXAFSの測定、解析には九州大学の乾雅祝先生、遠藤研究室の都築拓也氏、慶応大学の片山芳則先生、広島大学の田村剛三郎先生、細川伸也先生、弘前大学の星野英興先生の御協力がありました。液体セレンーハロゲン系の構造、電子状態について理論的な面からの議論を福留秀雄先生、井川淳志博士、下井幸弘博士にさせていただきました。その他、本論文をまとめるにあたって、山本逸朗先生はじめ遠藤研究室の皆様に、多くの御協力をお願いしました。以上の皆様に心から感謝致します。

参考文献

- 1) M. Misawa and K. Suzuki; Trans. JIM 18 (1977) 427
- 2) R. Bellissent and G. Tourand: J. Non-Crystal. Solids 35&36 (1980) 1221.
- 3) E. Edling and W. Freyland: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 1049.
- 4) K. Tsuji: private communication.
- 5) K. Tamura, M. Inui, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama: Submitted to J. Phys.: Condens. Matter.
- 6) J. C. Perron, J. Rabit and J. F. Rialland: Philos. Mag. 46 (1982) 321.
- 7) W. Freyland and M. Cutler: J. Chem. Soc. Faraday II 76 (1980) 750.
- 8) M. Misonou and H. Endo: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982) 645.
- 9) W. W. Warren, Jr. and R. Dupree: Phys. Rev. B22 (1980) 2257.
- 10) M. Misonou and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 2285.
- 11) D. C. Koningsberger, J. H. M. C. Van Wolput and P. C. U. Rieter: Chem. Phys. Lett. 8 (1971) 145.
- 12) 糸川 伸也: 学位申請論文 (京都大学 1985).
- 13) 白井 俊明、浜田 修一、小林 研: 日本化学雑誌 84 (1963) 968.
- 14) M. Yao, S. Hosokawa and H. Endo: J. Non-Cryst. Solids 59&60 (1983) 1083.
- 15) S. Hosokawa, M. Yao, T. Yoshimura and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 4717.
- 16) P. Born, R. Knier, D. Mootz, M. Hein and B. Krebs: Z. Naturforsch. 36b (1981) 1516.
- 17) P. Born, R. Knier and D. Mootz: Z. Anorg. Allg. Chem. 451 (1979) 12.
- 18) S. N. Chzhevskaya, N. Kh. Abrikosov and B. R. Azizowa: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 9 (1973) 218.
- 19) R. Knier, L. Korte and D. Mootz: Z. Naturforsch. 38b (1983) 1.
- 20) M. Lundkvist: Acta Chem. Scand. 22 (1968) 281.
- 21) M. Lundkvist and M. Lellep: Acta Chem. Scand. 22 (1968) 291.
- 22) D. M. Yost and C. E. Kircher: J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 4680.

- 23) 川北 至信: 修士論文 (京都大学 1991).
- 24) E. A. Stern: Phys. Rev. B10 (1974) 3027.
- 25) P. A. Lee and J. B. Pendry: Phys. Rev. B11 (1975) 2795.
- 26) E. A. Stern and S. M. Heald: Chap. 10 in *Handbook on Synchrotron Radiation Vol. 1* ed. by E. E. Koch.
- 27) C. A. Ashley and S. Doniach: Phys. Rev. B11 (1975) 1279.
- 28) B.-K. Teo EXAFS: *Basic Principles and Data Analysis* (Springer-Verlag, Berlin, 1986) Chaps. 4 and 6.
- 29) A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S.-K. Chan and G. S. Knapp: J. Am. Chem. Soc. 111 (1988) 3763.
- 30) M. Inui, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 553.
- 31) E. D. Crozier, F. W. Lytle, D. E. Sayers and A. Stern: Can J. Chem. 55 (1977) 1968.
- 32) M. Misawa: J. Chem. Phys. 90 (1989) 6563.
- 33) M. Misawa: J. Chem. Phys. 91 (1989) 2575.
- 34) M. Misawa: J. Chem. Phys. 91 (1989) 5648.
- 35) 「PF EXAFS 実験の手引」(財)高エネルギー加速器科学研究奨励会 (1985).
- 36) M. Nomura and A. Koyama: KEK Report 89-16 (1989).
- 37) 渡辺 昇、佐々木 寛、石川 義和: 日本原子力学会誌 23 (1981) 11.
- 38) Y. Ishikawa: Physica 120B (1983) 3.
- 39) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: Nucl. Instrum. Methods 147 (1977) 519.
- 40) N. E. Cusack: *The Physics of Structurally Disordered Matter: An Introduction* (IOP Publishing, Bristol, 1987) Chap 3.
- 41) I. A. Blech and B. L. Averbach: Phys. Rev. 137 (1965) 1113.
- 42) H. H. Paalman and C. J. Pings: J. Appl. Phys. 33 (1962) 2635.
- 43) P. A. Egelstaff, D. I. Page and J. G. Powls: Mol. Phys. 20 (1971) 881.
- 44) W. H. Zachariasen: Phys. Rev. 47 (1935) 277.
- 45) N. W. Ashcroft and J. Lekner: Phys. Rev. 145 (1966) 83. 1723.

Correlations in Liquid Selenium-Halogen Systems

Intra- and Intermolecular Correlations
in Liquid Selenium-Halogen SystemsKenji MARUYAMA, Yukinobu KAWAKITA, Makoto YAO, Hirohisa ENDO
and Masakatsu MISAWA*Department of Physics, Faculty of Science,
Kyoto University, Kyoto 606-01*National Laboratory for High Energy Physics,
Tukuba 305

(Received

)

The structure of liquid (l-) selenium-halogen mixtures has been studied by both EXAFS and neutron scattering measurements. The concentration variation of the coordination numbers of Se and halogen atoms around the central Se atom were determined. It was found that all Cl atoms in $l\text{-Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ act as chain terminators. The rapid contraction of Se-Se and Se-Cl bonds was observed when the Cl concentration approached 0.5. For $l\text{-Se}_{1-x}\text{I}_x$, I atoms are not always incorporated in the chain molecules, and the excess I atoms form I_2 molecules. The intermolecular orientational correlation for $l\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $l\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ will be discussed utilizing the results of the neutron scattering experiments.

§1. Introduction

The measurements of viscosity,¹⁾ magnetic susceptibility²⁻⁴⁾ and NMR^{3,5)} have suggested that the Se chain on the average is composed by 10^4 to 10^5 atoms near the melting point and that it becomes shorter as the temperature is raised. When the chain scission occurs in the liquid state, neutral dangling-bond states are created at the chain ends.

The viscosity of liquid Se is decreased substantially by adding halogen impurities.^{1,6)} Recently we have found that the electrical conductivity increases considerably and the thermopower becomes large and positive when halogen impurities are doped into liquid Se, and that these impurity effects increase with the increasing electronegativity of the halogen atom.^{7,8)} These results suggest that the impurity may have a strong influence on the modification of the chain structure.

It is interesting that in Se-halogen binary systems the melting point decreases dramatically with increasing halogen concentration, up to the eutectic composition of about 50 at.% halogen.⁹⁻¹¹⁾ In the case of the Se-Cl system the eutectic temperature is as low as about -50°C . It has been reported that there exists a stable crystalline form,^{9,12)} which consists of Se_2Cl_2 molecules, at 50 at.% Cl, while in the gas phase SeCl_2 molecules¹³⁻¹⁵⁾ are found to be stable rather, than Se_2Cl_2 . In the Se-I system,¹¹⁾ on the other hand, no stable compound has been found in both solid and gas phases. However, no information has been available to-date about the structure of liquid Se-halogen systems.

It has long been argued that EXAFS is a good tool to investi-

gate local structure of disordered systems such as liquids. Nevertheless, there has been little application of the EXAFS technique to liquids. This is largely due to the difficulty of containing a stable liquid sample which is thin enough to transmit the X-ray beam. Recently we have overcome this problem by developing a new sample cell.¹⁶⁾ A more serious problem is the fact that EXAFS signals from a liquid are in general strongly damped, owing to the inherent disorder of the atomic arrangement and thermal agitation.¹⁷⁾ However, the EXAFS signal is unusually large where the photoelectron is backscattered by the covalently bonded neighboring atoms. In addition, EXAFS does not address the low momentum range compared to the X-ray or neutron diffraction method. However, EXAFS can give useful information on the neighboring configuration around a particular atom as long as the atoms are covalently bonded. Therefore it is expected that intramolecular correlations can be selectively extracted by EXAFS measurements in liquid Se-halogen systems. To determine the spatial correlation beyond the near-neighbor distance, neutron diffraction methods are more useful than EXAFS.

In the present paper we study the intra- and intermolecular correlations in liquid Se-halogen systems by means of EXAFS and neutron diffraction experiments; these methods are complementary in the sense described above.

§2. Experimental

2.1 Sample preparation

Liquid selenium-chlorine mixtures ($1-\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$) were prepared by mixing the appropriate masses of granular Se (99.999%) and liquid SeCl (99%) for the concentration range $0 < x < 0.5$, and by mixing granular Se and SeCl₄ powder (99.5%) for $0.5 < x < 0.8$. The mixtures were sealed in evacuated glass tubes and heated at about 150°C for 1 day. Since $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ mixtures are easily dissociated into SeCl₂ and Cl₂ gases in the presence of moisture, we handled them under dry argon atmosphere.

Liquid $\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ was made from granular Se and SeBr₄ powder (99.5%) in a way similar to the $\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ mixtures. We handled the SeBr₄ sample in He gas which had been dehydrated by passing it through a liquid nitrogen trap, because SeBr₄ is much more sensitive to moisture. Liquid $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ mixtures were made from granular Se and I flake (99.8%). The errors in concentration in each case were smaller than 1%.

2.2 EXAFS measurements

Fused quartz was chosen as a sample cell material. (Figure 1 shows this cell.) Two quartz tubes with inner diameters of 4mm were prepared with closed ends for the X-ray window. These ends were polished to a thickness of about 300 μm in order to improve the efficiency of X-ray transmission. The two tubes were then inserted into an outer tube and welded to it at the ends. The thickness of the sample region was estimated from the thickness of the graphite spacer; this was placed between the two inner tubes before welding and was burned out afterwards.

The sample was sealed in the reservoir of the cell under vacuum and flowed into the test region upon heating. An X-ray photograph confirmed that the test region was completely filled with the liquid sample.

Measurements were taken both in the liquid state and also in the supercooled state, as denoted by the crosses on the phase diagrams^{9,11)} in Fig. 2. The freezing point was determined by monitoring the density change from the X-ray absorption measurement. The stability of the temperature during a run was better than $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

The EXAFS experiments around the Se K-edge for $1\text{-Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ and $1\text{-Se}_{1-x}\text{I}_x$ mixtures were carried out using the spectrometer installed at the BL-10B station of the Photon Factory in the National Laboratory for High Energy Physics (KEK).¹⁸⁾ With a silicon (311) channel cut monochromator, an energy resolution of 1.1eV at 9keV was achieved with a typical photon flux of 10^9 photons/sec, when the storage ring was operated at 2.5Gev and 300mA. The intensity of the incident beam, I_0 , and that of the transmitted beam, I , were measured using two ionization chambers filled with 85% nitrogen-15% argon mixture for I_0 and with pure argon for I . The surveying energy region for the X-ray absorption spectra was from 12.4keV to 13.8keV. In a typical run it took 20 minutes to survey the energy region around Se K-edge.

In order to extract the EXAFS oscillation $\chi(k)$ as a function of photoelectron wave number k , the background absorption was subtracted from the observed absorption, $\ln(I_0/I)$, using the Victreen fit in the pre-edge region. The absorption of an isolated atom $\mu_0 t$ was estimated using the cubic spline technique.¹⁹⁾

The subtracted spectrum was then normalized by $\mu_0 t$ to obtain $\chi(k)$.

2.3 Pulsed neutron scattering measurements

Pulsed neutron scattering measurements for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ were carried out using the HIT spectrometer²⁰⁾ installed at the pulsed neutron source of KEK. HIT is a high intensity total scattering spectrometer specially designed to measure the structure factor $S(Q)$ over a wide range of momentum transfer. About ten hours were required to obtain the time-of-flight spectrum with 2048 channels for one sample, and more than ten thousand neutrons were accumulated per channel. The liquid sample was held in a cylindrical cell made of Ti-Zr null alloy; this cell had an 8.0mm inner diameter, an 8.6mm outer diameter, and was about 8cm high. The measurements were carried out at room temperature for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$, and at 75°C for $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$.

In order to extract $S(Q)$ from the measured neutron intensity, $I(Q)$, the following formula^{21,22)} was used to correct for absorption and multiple scattering effects:

$$S(Q) = \frac{1}{4\pi D \langle b^2 \rangle} \left\{ \frac{I(Q)}{A_{s,sc}} - \frac{A_{c,sc}}{A_{s,sc} A_{c,c}} I_c(Q) \right\} / \frac{I_v(Q)}{D_v \sigma_v A_{v,v} (1 + \Delta_v)} - \Delta - S_{inc} \quad (1)$$

Here $I_c(Q)$ and $I_v(Q)$ are the measured neutron intensities for the empty Ti-Zr cell and a vanadium rod standard sample, respectively. $4\pi \langle b^2 \rangle$ is the coherent scattering cross section of the sample and σ_v is the incoherent scattering cross section of vanadium. $A_{\alpha,\beta}$ is the absorption factor for neutrons which are

scattered by α and transmitted by β . The subscripts c, sc, and V denote the cell, the sample plus cell, and the vanadium rod, respectively. These factors were calculated by the method proposed by Paalman and Pings.²²⁾ Multiple scattering terms Δ for the sample plus cell and Δ_V for the vanadium rod were obtained from the work by Blech and Averbach.²³⁾ D is the total number of atoms in the sample located in the neutron flux and D_V the number of vanadium atoms in the flux. S_{inc} is the isotropic incoherent scattering term for the sample. A more detailed description of the data processing has been given elsewhere.*

* K. Maruyama, Thesis (kyoto University, Kyoto, 1991)

§3. Results and Discussion

3.1 EXAFS of liquid $Se_{1-x}Cl_x$

Figure 3 shows Se K-edge EXAFS oscillation, $\chi(k)$, along the liquidus curve for 1-Se (a), 1- $Se_{0.9}Cl_{0.1}$ (b), 1- $Se_{0.8}Cl_{0.2}$ (c), 1- $Se_{0.7}Cl_{0.3}$ (d), 1- $Se_{0.6}Cl_{0.4}$ (e), 1- $Se_{0.5}Cl_{0.5}$ (f), 1- $Se_{0.4}Cl_{0.6}$ (g) and 1- $Se_{0.33}Cl_{0.67}$ (h) as a function of photoelectron wave number k . The amplitude of $\chi(k)$ for 1-Se exhibits a maximum around 7 \AA^{-1} and varies in a way similar to the backward scattering amplitude²⁴⁾ from a Se atom; this is denoted by the broken line in Fig. 3(a). As the Cl concentration increases the maximum near 7 \AA^{-1} becomes less pronounced and the amplitude of $\chi(k)$ in low k region becomes larger. For 1- $Se_{0.33}Cl_{0.67}$ the amplitude of $\chi(k)$ decreases monotonically with increasing k . This k -dependence coincides with the backward scattering amplitude²⁴⁾ from a Cl atom, as denoted by the broken line in Fig. 3(h).

Figure 4 shows the radial distribution function $|F(r)|$ around Se atom for 1-Se (a), 1- $Se_{0.8}Cl_{0.2}$ (b), 1- $Se_{0.6}Cl_{0.4}$ (c), 1- $Se_{0.5}Cl_{0.5}$ (d) and 1- $Se_{0.33}Cl_{0.67}$ (e). The $|F(r)|$ were obtained by a Fourier transform of $\chi(k)$:²⁵⁾

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} w(k) k \chi(k) e^{2ikr} dk, \quad (2)$$

We used a Hanning window for $w(k)$ to reduce the spurious peaks caused by a finite integral region. Typical values of k_{min} and k_{max} were taken to be 3.0 \AA^{-1} and 16 \AA^{-1} , respectively.

For 1-Se a peak exists around 2.0 \AA , corresponding to the covalent bond length of Se-Se. With increasing Cl concentration the peak position shifts toward smaller r . In the concentration range above $x=0.5$, a shoulder is observed on the large r side;

this may result from an interference effect between the EXAFS signals from neighboring Se and Cl atoms.

It is reasonable to assume that the Se chain is shortened by the addition of Cl, as is known from the viscosity measurements. In order to obtain the atomic arrangements of Se and Cl around a central Se atom, we carried out a curve fitting analysis. First, we calculated the back Fourier transform, $\tilde{\chi}(k)$, of $F(r)$ around the first peak. Then we fitted $k^3\tilde{\chi}(k)$ by means of the least square method with the following EXAFS formula based on a single scattering approximation:²⁵⁾

$$k^3\tilde{\chi}(k) = S \left\{ N_{\text{Se}} B_{\text{Se}}(k_{\text{Se}}) k^2 \exp(-2\sigma_{\text{Se}}^2 k_{\text{Se}}^2) \frac{\sin(2k_{\text{Se}} r_{\text{Se}} - \phi_{\text{Se}}(k_{\text{Se}}))}{r_{\text{Se}}^2} + N_{\text{Cl}} B_{\text{Cl}}(k_{\text{Cl}}) k^2 \exp(-2\sigma_{\text{Cl}}^2 k_{\text{Cl}}^2) \frac{\sin(2k_{\text{Cl}} r_{\text{Cl}} - \phi_{\text{Cl}}(k_{\text{Cl}}))}{r_{\text{Cl}}^2} \right\}, \quad (3)$$

where

$$k_{\text{Se}} = \sqrt{k^2 - 0.2625 \Delta E_{0\text{Se}}},$$

and

$$k_{\text{Cl}} = \sqrt{k^2 - 0.2625 \Delta E_{0\text{Cl}}}.$$

The weighing factor k^3 was introduced to compensate for reduction of the $\tilde{\chi}(k)$ amplitude in the high k region. The first and second terms of eq. (3) represent the Se-Se and Se-Cl correlations respectively. The subscript, Se or Cl, specifies the neighboring atom. $B_i(k)$ is the backward scattering amplitude from i -atom and $\phi_i(k)$ is the phase shift experienced by the photoelectron which is emitted from the central Se atom and scattered by neighboring i -atom. Numerical values of $B_i(k)$ and $\phi_i(k)$ are adopted from the supplement table calculated by McKale *et al.*²⁴⁾

S is a scaling factor which includes the decaying effects of the photo-electron wave due to the finite mean free path. In the present analysis S was fixed to be 0.65 so as to give $N_{\text{Se}}=2$ for 1-Se. N_i represents the coordination number of i -atoms which are situated at an average distance of r_i with the mean square displacement of σ_i^2 . ΔE_{0i} represents a small correction to the energy of absorption edge. The values of ΔE_{0i} ranged from 4 to 7 eV. The values resulting from this fitting procedure are listed in Table I.

Figure 5 (a) and (b) shows the average coordination numbers of Se, N_{Se} , and Cl, N_{Cl} , around a central Se atom for 1-Se_{1-x}Cl_x, as derived from fitting $\tilde{\chi}(k)$ with eq. (3). The temperature variation of the coordination number is very small in the measured range. The value of N_{Se} decreases with increasing Cl concentration x , being about 1 at $x=0.5$ and nearly 0 at $x=0.67$. On the other hand, N_{Cl} increases from 0 to 2 as x increases to 0.67.

Figure 6 shows schematically how the Se chain structure is modified by the addition of Cl. Since the electronegativity of Cl is much larger than that of Se, the electrons are expected to be transferred from Se to Cl when the Se chains are terminated by Cl. Here we assume that every halogen (X) atom acts as a chain terminator to form the molecules X-(-Se-) _{n} -X, where $n=2/x - 2$. Then N_{Se} and N_{X} are given by

$$N_{\text{Se}} = \frac{2n - 2}{n} = \frac{2 - 3x}{1 - x}, \quad (4)$$

and

$$N_{\text{X}} = \frac{2}{n} = \frac{x}{1 - x}. \quad (5)$$

The calculated values are shown in Fig. 5 by the dashed lines.

The agreement between the observed and calculated values is good, implying that $1-\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ is composed of the molecules $\text{Cl}-(\text{-Se-})_n-\text{Cl}$, as assumed.

Figure 7 (a) and (b) shows the bond length of Se-Se, r_{Se} , and Se-Cl, r_{Cl} , obtained from the fitting for $1-\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ as a function of x . The Se-Se bond length is nearly equal to that of pure 1-Se at low x and begins to decrease near $x=0.2$, where n is estimated to be 8. A sharp drop is seen when x approaches to 0.5, where most molecules are expected to have a structural formula Cl-Se-Se-Cl . For $x \geq 0.5$, the Se-Se bond length is independent of x . The charge transfer from Se to Cl leaves a hole in the lone-pair orbital of Se and an additional π -bond tends to be formed between Se atoms. This may result in the contraction of the Se-Se bond. A rapid contraction of the Se-Cl bond is also observed when x increases to 0.5. The Se-Cl bond length above $x=0.5$ is comparable to the sum of covalent radii of Se and Cl.

The Cl impurity is considered to act as a charged additive. However, the experimental evidence that Se-Cl bonds contract with decreasing n may suggest that the bonding nature between Se and Cl changes from ionic to covalent. As shown in Fig. 8, σ_{Se} decreases rapidly near $x=0.5$, which implies that fluctuations in the bond length are small for the simple molecules.

3.2 EXAFS of liquid $\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$

Figure 9 shows Se K-edge EXAFS oscillations, $\chi(k)$, along the liquidus curve for $1-\text{Se}_{0.75}\text{I}_{0.25}$ (a), $1-\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (b) and $1-\text{Se}_{0.2}\text{I}_{0.8}$ (c) as a function of photoelectron wave number k . For $1-\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$, amplitude of $\chi(k)$ in low k region becomes larger

when the I concentration increases. The backward scattering amplitude²⁴⁾ from I atom is shown in Fig. 9(c) by the broken line. It is observed that the maximum in the amplitude of $\chi(k)$ at around $k=7 \text{ \AA}^{-1}$ still exists for $x=0.8$, suggesting that the Se-Se bond persists at high I concentrations in the Se-I system.

Figure 10 shows the radial distribution function $|F(r)|$ around Se atom for $1-\text{Se}_{0.75}\text{I}_{0.25}$ (a), $1-\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (b) and $1-\text{Se}_{0.2}\text{I}_{0.8}$ (c); this was obtained by a Fourier transform of k times $\chi(k)$. The peak position shifts slightly towards larger r and the peak becomes broader with increasing I concentration.

The $\chi(k)$ spectra for $1-\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ were fitted with the same method as for $1-\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ to get the structural parameters. Table II shows the resulting values. Figure 11 (a) and (b) display the coordination numbers of Se, N_{Se} , and I, N_{I} , around a central Se atom for $1-\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ as a function of x . With increasing x , N_{Se} decreases and N_{I} increases. The dashed line in Fig. 11 represents the concentration variation of N_{Se} and N_{I} described by eqs. (4) and (5). The N_{I} curve deviates downwards from what it would be if all I atoms were chain terminators, and the N_{Se} does not tend to zero even for high x . Therefore I atoms are not always incorporated into the chain molecules, in contrast to Cl atoms. The excess I atoms may form I_2 molecules. Figure 12 (a) and (b) shows the Se-Se and Se-I bond length for $1-\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ as a function of x . The Se-Se bond length becomes slightly shorter with increasing x and Se-I bond changes little. This suggests that the charge transfer between Se and I atoms is small. The strength of the I-Se bond is nearly equal to that of the I-I bond; hence they may be interchangeable as shown in Fig. 13.

3.3 Structure factor of $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$

Figure 14 shows the total structure factor $S(Q)$ obtained by neutron scattering measurements for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ at room temperature (a), $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ at room temperature (b) and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ at 75°C . The dots represent the experimental data and the solid lines the back Fourier transform of the total pair correlation function $g(r)$.

For $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, the first peak appears at around 2.0 \AA^{-1} . The second peak, at about 3.5 \AA^{-1} , is higher than the first, and the third peak has a shoulder on the high Q side. Oscillations in $S(Q)$ are seen clearly even in the high Q region near 15 \AA^{-1} . For $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $S(Q)$ is similar to that of $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ except that the shoulder on the third peak is blurred.

Figure 15 shows $g(r)$ of $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (a), $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (b) and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (c) derived from eq. (6):

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 n_0} \int_0^{Q_{\max}} \{S(Q) - 1\} \frac{\sin(Qr)}{Qr} 4\pi Q^2 w(Q) dQ, \quad (6)$$

where n_0 denotes the number density of atoms and $w(Q)$ is the Hanning window function. A sharp and distinct first peak is seen around $r=2.2 \text{ \AA}$ for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$. This peak may correspond to the Se-Se and Se-Cl bonds within the Cl-Se-Se-Cl molecule. The second peak of $g(r)$ has a rather asymmetric shape, with a tail extending on the large r side. The $g(r)$ curve is severely damped at distances longer than 7 \AA ; this feature is consistent with the EXAFS result that no long chain molecule exists.

The shape of $g(r)$ for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ is nearly the same as for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, although the first peak shifts to larger r and its width is narrower. For $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$, $g(r)$ has a shoulder on the high- r side of the first peak.

From the EXAFS results it was found that $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ is composed mainly of Cl-Se-Se-Cl molecules. As a first step, we deduced the intramolecular structure factor $F_1(Q)$ from the observed $S(Q)$ in high Q range, where the intermolecular structure factor is expected to be reduced substantially. The $S(Q)$ data were analyzed in the Q range from 10 to 19 \AA^{-1} by using the following equation:

$$\begin{aligned} F_1(Q) = 1 + \frac{1}{b_{\text{Se}}^2 + b_{\text{Cl}}^2} \{ & b_{\text{Se}}^2 \frac{\sin(QR_{\text{SeSe}})}{QR_{\text{SeSe}}} \exp(-\frac{Q^2 \sigma_{\text{SeSe}}^2}{2}) \\ & + b_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin(QR_{\text{ClCl}})}{QR_{\text{ClCl}}} \exp(-\frac{Q^2 \sigma_{\text{ClCl}}^2}{2}) \\ & + 2b_{\text{Se}}b_{\text{Cl}} [\frac{\sin(QR_{\text{SeCl}(1)})}{QR_{\text{SeCl}(1)}} \exp(-\frac{Q^2 \sigma_{\text{SeCl}(1)}^2}{2}) \\ & + \frac{\sin(QR_{\text{SeCl}(2)})}{QR_{\text{SeCl}(2)}} \exp(-\frac{Q^2 \sigma_{\text{SeCl}(2)}^2}{2})] \} , \quad (7) \end{aligned}$$

where b_{Se} and b_{Cl} are the coherent scattering length of the Se and Cl nuclei, respectively. $R_{\alpha\beta}$ is an atomic distance between α and β atoms and $\sigma_{\alpha\beta}$ is its root-mean-square displacement. The subscripts SeSe and ClCl indicate the intramolecular Se-Se and Cl-Cl atom pairs. SeCl(1) indicates the directly bonded Se-Cl pair and SeCl(2) is the second neighboring Se-Cl pair.

The agreement between the calculated $F_1(Q)$ and observed $S(Q)$ curve was excellent in the Q range $7 < Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$, which is much

wider than the fitting range. This confirms the existence of Cl-Se-Se-Cl molecule in $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$. The same analysis was carried out for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$. In Table III, the atomic distances and their root-mean-square displacements, the bond angle formed between the Se-Se and the Se-halogen (X) pairs, and the dihedral angle are listed for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$, $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$. The Se-Se and Se-X bond length in $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ obtained from neutron scattering are in fairly good agreement with the EXAFS results. However, the shoulder on the first peak of $g(r)$ for $1\text{-Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ could not be reproduced by the above analysis.

As an alternative, the first peak of $g(r)$ was fitted on the assumption that the liquid is composed by $\text{I}(-\text{Se})_n\text{-I}$ and I_2 molecules. The results indicated that the shoulder of the first peak could be assigned to the I-I bond length of 2.7 Å in the I_2 molecule, and that n was about 3.

Next, we considered the intermolecular correlation of Cl-Se-Se-Cl molecules in liquid state. Recently Misawa,²⁶⁻²⁸⁾ extending an idea by Egelstaff *et al.*,²⁹⁾ has proposed a new realistic method for deducing orientational correlation from the measured total structure factor. In this method $S(Q)$ is written as:

$$S(Q) = S_u(Q) + \Delta S(Q), \quad (8)$$

where $S_u(Q)$ is the structure factor of the liquid consisting of completely uncorrelated molecules and $\Delta S(Q)$ is a correlation term arising from preferred orientation. Using the intramolecular structure factor $F_1(Q)$, $S_u(Q)$ is given by:²⁹⁾

$$S_u(Q) = F_1(Q) + F_u(Q)\{S_{hs}(Q) - 1\}\exp(-\Delta_{hs}^2 Q^2/2). \quad (9)$$

Here $F_u(Q)$ is known as the intermolecular form factor, which was first derived by Zachariasen³⁰⁾ and is expressed in this case as:

$$F_u(Q) = \frac{2}{b_{\text{Se}}^2 + b_{\text{Cl}}^2} \left\{ b_{\text{Se}} \frac{\sin(Qr_{\text{Se}})}{Qr_{\text{Se}}} + b_{\text{Cl}} \frac{\sin(Qr_{\text{Cl}})}{Qr_{\text{Cl}}} \right\}^2. \quad (10)$$

In eq. (10), r_{Se} and r_{Cl} denote distances of Se and Cl atoms from the center of Se-Se bond. The value of r_{Se} and r_{Cl} are determined from the molecular structure listed in Table III. The structure factor of the center of Se-Se bond, $S_{hs}(Q)$, is assumed to be given by the Percus-Yevick hard-sphere model, having an effective diameter s .³¹⁾ Δ_{hs} is the damping factor introduced to minimize the oscillation in the high Q region caused by the hard sphere potential.

We assumed further that the Se-Se bond in a molecule is parallel to that in neighboring molecules, as seen in crystalline phase,¹²⁾ in order to reduce the number of the fitting parameters. Thus the orientational correlation is given by the spherical coordinates (R_c, θ, ϕ) of the center of Se-Se bond in the second molecule relative to the center of first molecule, and the molecular rotation Θ around the Se-Se bond of the second molecule. (See Fig. 16). The correlation term $\Delta S(Q)$ is given by:

$$\Delta S(Q) = n_c \left\{ \frac{1}{2b_{\text{Se}}^2 + 2b_{\text{Cl}}^2} \sum_{ij} b_i b_j \frac{\sin(QR_{ij})}{QR_{ij}} \exp\left(-\frac{\sigma_{ij}^2 Q^2}{2}\right) - F_u(Q) \frac{\sin(QR_u)}{QR_u} \exp\left(-\frac{\Delta R_u^2 Q^2}{2}\right) \right\}. \quad (11)$$

where R_{ij} is the distance between two atoms in different mole-

cules and is a function of R_c , θ , ϕ and Θ . σ_{ij} is the root-mean-square displacement of R_{ij} , and for simplicity is assumed to be proportional to the atomic spacing, i.e. $\sigma_{ij} = \delta_c R_{ij}$. The subtraction of the second term on the right hand side of eq. (11) is needed to replace the uncorrelated nearest neighboring molecules by the correlated ones. R_u is what the distance between the centers of the two molecules would be if they were in an uncorrelated orientation. n_c is the number of correlated molecules.

The most probable orientation was determined by fitting of the observed $S(Q)$ with eqs. (9) and (11). The fitting parameters were n_c , θ , ϕ , Θ , R_c , δ_c , s , Δ_{hs} , R_u and ΔR_u . Since Cl-Se-Se-Cl is a chiral molecule, there are two configurations of molecular pair. The fitting was better for the antipodal configuration. In Fig. 17 the calculated $g(r)$ (dotted line) is compared with the observed one (solid line). The dot-dashed line denotes the correlation between the orientationally correlated neighboring molecules and the dot-dot-dashed line indicates the intermolecular distribution without orientational correlation. The dashed line represents the intramolecular distribution. The first peak of $g(r)$ is composed fully of intramolecular Se-Se and Se-Cl bonds, and the asymmetric second peak near 3.6 Å is mainly a result of intermolecular Se-Cl correlations. The probable orientational correlation between neighboring molecules is illustrated schematically in Fig. 16.

The same analysis was carried out for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$, and the intermolecular structural parameters are listed in Table IV for both $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$.

§4. Summary

We have studied the structure of liquid selenium-halogen mixtures via EXAFS and neutron scattering measurements. From the EXAFS measurements, the concentration variation of the coordination numbers of Se and halogen atoms around the central Se atom were determined. The results reveal that all Cl atoms in $1\text{-Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ act as chain terminators. The rapid contraction of Se-Se and Se-Cl bonds is observed when the Cl concentration approaches to 0.5, where most molecules have a structural formula Cl-Se-Se-Cl. For $1\text{-Se}_{1-x}\text{I}_x$, I atoms are not always incorporated in the chain molecules and the excess I atoms form I_2 molecules. This suggests that the charge transfer between Se and I is small and that the I-Se and I-I bonds are interchangeable.

Both the intra- and the intermolecular structures were obtained for $1\text{-Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $1\text{-Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ from neutron scattering measurements. The first peak of $g(r)$ is fully composed of intramolecular Se-Se and Se-X bonds, and the asymmetric second peak is mainly a result of intermolecular Se-X correlations.

Acknowledgment

The authors are grateful to Drs. M. Inui and Y. Katayama, Profs. K. Tamura and H. Hoshino, Dr. S. Hosokawa and Mr. T. Tsuzuki for their technical assistance.

References

- 1) J. C. Perron, J. Rabit and J. F. Rialland: *Philos. Mag.* 46 (1982) 321.
- 2) W. Freyland and M. Cutler: *J. Chem. Soc. Faraday II* 76 (1900) 750.
- 3) M. Misonou and H. Endo: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 645.
- 4) W. W. Warren, Jr. and R. Dupree: *Phys. Rev. B* 22 (1980) 2257.
- 5) M. Misonou and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 (1982) 2285.
- 6) T. Shirai, S. Hamada and K. Kobayashi: *Nippon Kagaku Zasshi* 84 (1963) 968 [in Japanese].
- 7) M. Yao, S. Hosokawa and H. Endo: *J. Non-Cryst. Solids* 59&60 (1983) 1083.
- 8) S. Hosokawa, M. Yao, T. Yoshimura and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 4717.
- 9) P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein and B. Krebs: *Z. Naturforsch.* 36b (1981) 1516.
- 10) P. Born, R. Kniep and D. Mootz: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 451 (1979) 12.
- 11) S. N. Chzhevskaya, N. Kh. Abrikosov and B. R. Azizowa: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 9 (1973) 218.
- 12) R. Kniep, L. Korte and D. Mootz: *Z. Naturforsch.* 38b (1983) 1.
- 13) M. Lundkvist: *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 281.
- 14) M. Lundkvist and M. Lellep: *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 291.
- 15) D. M. Yost and C. E. Kircher: *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 4680.
- 16) K. Tamura, M. Inui, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y.

Katayama and K. Maruyama: Submitted to *J. Phys.: Condens. Matter*.

- 17) E. D. Crozier, F. W. Lytle, D. E. Sayers and A. Stern: *Can J. Chem.* 55 (1977) 1968.
- 18) M. Nomura and A. Koyama: KEK Report 89-16 (1989).
- 19) M. Inui, M. Yao and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 553.
- 20) Y. Ishikawa: *Physica* 120B (1983) 3.
- 21) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: *Nucl. Instrum. Methods* 147 (1977) 519.
- 22) H. H. Paalman and C. J. Pings: *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 2635.
- 23) I. A. Blech and B. L. Averbach: *Phys. Rev.* 137 (1965) 1113.
- 24) A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S.-K. Chan and G. S. Knapp: *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1988) 3763.
- 25) B. K. Teo EXAFS: *Basic Principles and Data Analysis* (Springer-Verlag, Berlin, 1986) Chap. 4.
- 26) M. Misawa: *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 6563.
- 27) M. Misawa: *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 2575.
- 28) M. Misawa: *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 5648.
- 29) P. A. Egelstaff, D. I. Page and J. G. Powls: *Mol. Phys.* 20 (1971) 881.
- 30) W. H. Zachariasen: *Phys. Rev.* 47 (1935) 277.
- 31) N. W. Ashcroft and J. Lekner: *Phys. Rev.* 145 (1966) 83.

Figure captions

Figure 1. The quartz cell used for EXAFS measurements on liquid samples.

Figure 2. The temperatures and concentrations at which EXAFS measurements were carried out are denoted by crosses on the phase diagrams of Se-Cl system⁹⁾ (a) and Se-I system¹¹⁾ (b).

Figure 3. The EXAFS oscillation, $\chi(k)$, near Se K-edge for 1-Se at 250°C (a), 1-Se_{0.9}Cl_{0.1} at 220°C (b), 1-Se_{0.8}Cl_{0.2} at 180°C (c), 1-Se_{0.7}Cl_{0.3} at 130°C (d), 1-Se_{0.6}Cl_{0.4} at 50°C (e), 1-Se_{0.5}Cl_{0.5} at room temperature (f), 1-Se_{0.4}Cl_{0.6} at 110°C (g) and 1-Se_{0.33}Cl_{0.67} at 180°C (h) as a function of photoelectron wave number k . The electron backward scattering amplitudes²⁴⁾ from Se and Cl atoms are shown by the broken lines in (a) and (h), respectively.

Figure 4. The radial distribution function $|F(r)|$ around a Se atom, obtained by Fourier transform of k times $\chi(k)$, for 1-Se (a), 1-Se_{0.8}Cl_{0.2} (b), 1-Se_{0.6}Cl_{0.4} (c), 1-Se_{0.5}Cl_{0.5} (d) and 1-Se_{0.33}Cl_{0.67} (e).

Figure 5. The partial coordination number of Se (a) and Cl (b) around a central Se atom, derived from $\tilde{\chi}(k)$, for 1-Se_{1-x}Cl_x, plotted as a function of x . The dashed lines are the calculated curves from eqs. (4) and (5). The numbers above the figure represent the mean chain lengths n .

Figure 6. A schematic illustration of how the Se chain structure is modified by the addition of Cl.

Figure 7. The Se-Se (a) and Se-Cl (b) bond lengths, obtained from $\tilde{\chi}(k)$, plotted as a function of x for 1-Se_{1-x}Cl_x. The solid lines are guides for the eye. The numbers above the figure represent the mean chain lengths n .

Figure 8. Concentration variation of σ_{Se} for 1-Se_{1-x}Cl_x. The solid line is a guide for the eye. The numbers above the figure represent the mean chain lengths n .

Figure 9. The EXAFS oscillations, $\chi(k)$, near Se K-edge for 1-Se_{0.75}I_{0.25} at 150°C (a), 1-Se_{0.5}I_{0.5} at 60°C (b) and 1-Se_{0.2}I_{0.8} at 95°C (c) as a function of photoelectron wave number k . The electron backward scattering amplitudes²⁴⁾ from I atoms is shown by the broken line in (c).

Figure 10. The radial distribution function $|F(r)|$ around a central Se atom, obtained from Fourier transform of k times $\chi(k)$, for 1-Se_{0.75}I_{0.25} (a), 1-Se_{0.5}I_{0.5} (b) and 1-Se_{0.2}I_{0.8} (c).

Figure 11. The partial coordination numbers of Se (a) and I (b) around a central Se atom, derived from $\tilde{\chi}(k)$, for 1-Se_{1-x}I_x, and plotted as a function of x . The dashed lines are the calculated curves from eqs. (4) and (5).

Figure 12. The Se-Se (a) and Se-I (b) bond lengths for $1-\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$, derived from $\tilde{\chi}(k)$, plotted as a function of x . The solid lines are guides for the eye.

Figure 13. Illustration of an expected structure of a liquid Se-I mixture. The open and closed circles represent Se and Cl atoms, respectively.

Figure 14. The structure factor $S(Q)$ deduced from the pulsed neutron scattering measurement for $1-\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (a), $1-\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (b) and $1-\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$. The solid lines are the Fourier transforms of total pair distribution function $g(r)$ in the r range above 2.0 Å.

Figure 15. The total pair correlation function $g(r)$, derived by Fourier transform of $S(Q)$, for $1-\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (a), $1-\text{Se}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ (b) and $1-\text{Se}_{0.5}\text{I}_{0.5}$ (c).

Figure 16. Definition of parameters for the spherical coordination (R_c , θ , ϕ) relative to the center of Se-Se bond and the molecular rotation Θ . The probable orientation of two Cl-Se-Se-Cl molecules is indicated schematically.

Figure 17. A comparison of the measured and calculated pair correlation function, $g(r)$, for $1-\text{Se}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$. The solid line shows the observed $g(r)$ and dotted line the calculated one. The dot-dashed line denotes the correlation between the orientation-

ally correlated neighboring molecules, and the dot-dot-dashed line the intermolecular distribution without orientational correlation.

Table I.

The coordination numbers of Se, N_{Se} , and Cl, N_{Cl} , around the central Se atom, the bond lengths of Se-Se, r_{Se} , and Se-Cl, r_{Cl} , and their root-mean-square displacements, σ_{Se} and σ_{Cl} , for $1\text{-Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ obtained by fitting $\chi(k)$.

x	Se-Se bond			Se-Cl bond		
	N_{Se}	$r_{\text{Se}}(\text{\AA})$	$\sigma_{\text{Se}}(\text{\AA})$	N_{Cl}	$r_{\text{Cl}}(\text{\AA})$	$\sigma_{\text{Cl}}(\text{\AA})$
0.0	2.0	2.33	0.072	0.0	----	-----
0.1	2.0	2.34	0.072	0.0	----	-----
0.2	2.3	2.33	0.075	0.1	2.23	0.028
0.3	1.8	2.32	0.076	0.4	2.19	0.037
0.4	1.5	2.30	0.076	0.6	2.18	0.027
0.5	1.0	2.25	0.066	0.8	2.17	0.040
0.6	0.6	2.25	0.054	1.5	2.17	0.043
0.67	0.4	2.26	0.057	1.7	2.17	0.046

Table II.

The coordination numbers of Se, N_{Se} , and I, N_{I} , around the central Se atom, the bond lengths of Se-Se, r_{Se} , and Se-I, r_{I} , and their root-mean-square displacements, σ_{Se} and σ_{I} , for $1\text{-Se}_{1-x}\text{I}_x$ obtained by fitting $\chi(k)$.

x	Se-Se bond			Se-I bond		
	N_{Se}	$r_{\text{Se}}(\text{\AA})$	$\sigma_{\text{Se}}(\text{\AA})$	N_{I}	$r_{\text{I}}(\text{\AA})$	$\sigma_{\text{I}}(\text{\AA})$
0.1	2.0	2.34	0.072	0.0	----	-----
0.25	1.7	2.34	0.063	0.2	2.55	0.048
0.5	1.5	2.33	0.058	0.4	2.56	0.053
0.8	1.1	2.31	0.036	0.5	2.56	0.028

Table III.

The atomic distances and their root-mean-square displacements, the bond angle formed between the Se-Se and the Se-halogen (X) bonds, and the dihedral angle for the X-Se-Se-X molecule (X=Cl, Br and I), obtained by fitting $S(Q)$ in the Q region from 10 to 19 \AA^{-1} .

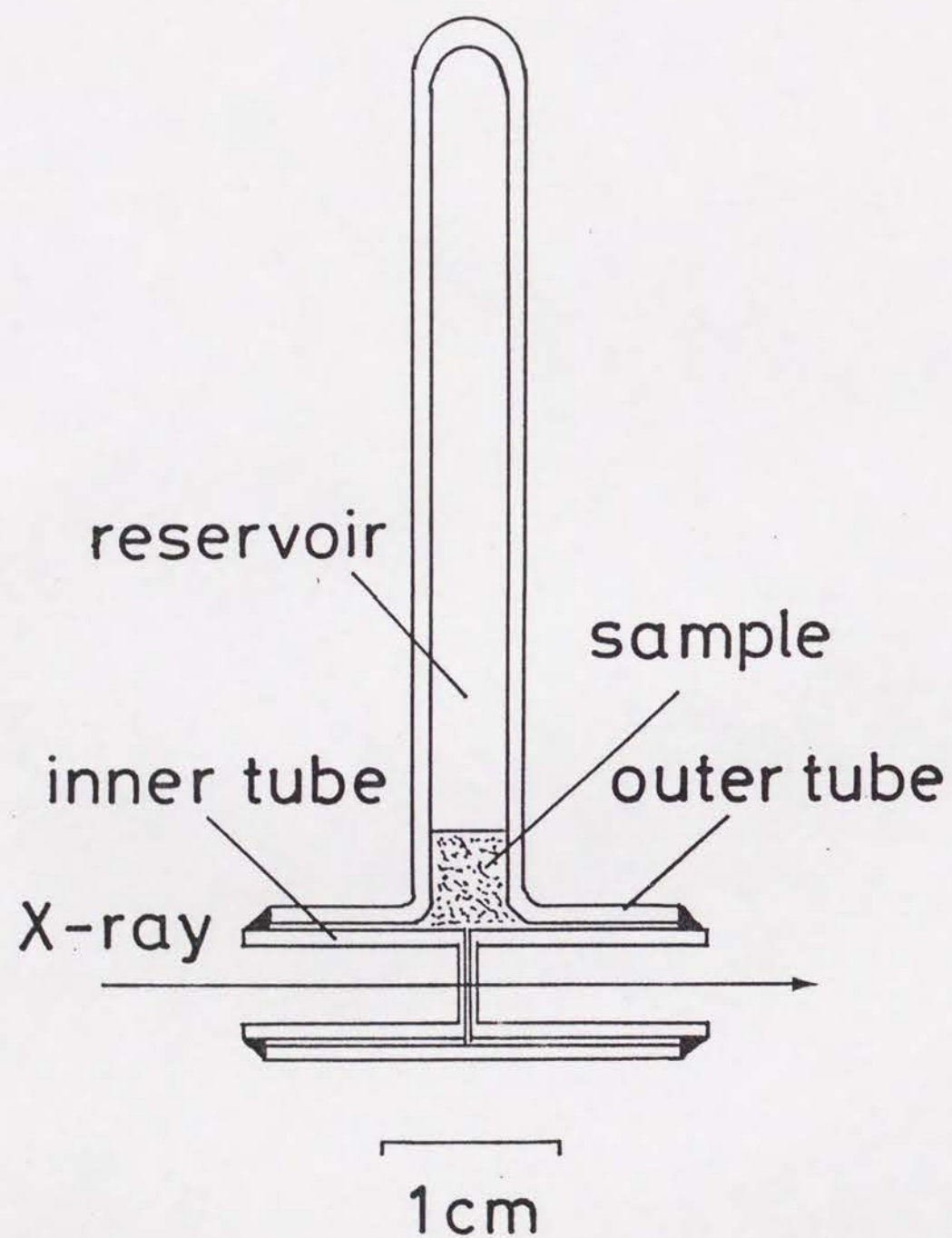
atomic distances/root-mean-square displacement				
sample	Se-Se	Se-X(1)	Se-X(2)	X-X
1-Se _{0.5} Cl _{0.5}	2.32 A ±0.06	2.19 A ±0.08	3.52 A ±0.14	4.37 A ±0.20
1-Se _{0.5} Br _{0.5}	2.28 ±0.07	2.38 ±0.09	3.66 ±0.14	4.57 ±0.18
1-Se _{0.5} I _{0.5}	2.34 ±0.08	2.52 ±0.19	3.75 ±0.16	4.77 ±0.19

sample	bond angle	dihedral angle
1-Se _{0.5} Cl _{0.5}	102°	85°
1-Se _{0.5} Br _{0.5}	104	83
1-Se _{0.5} I _{0.5}	101	89

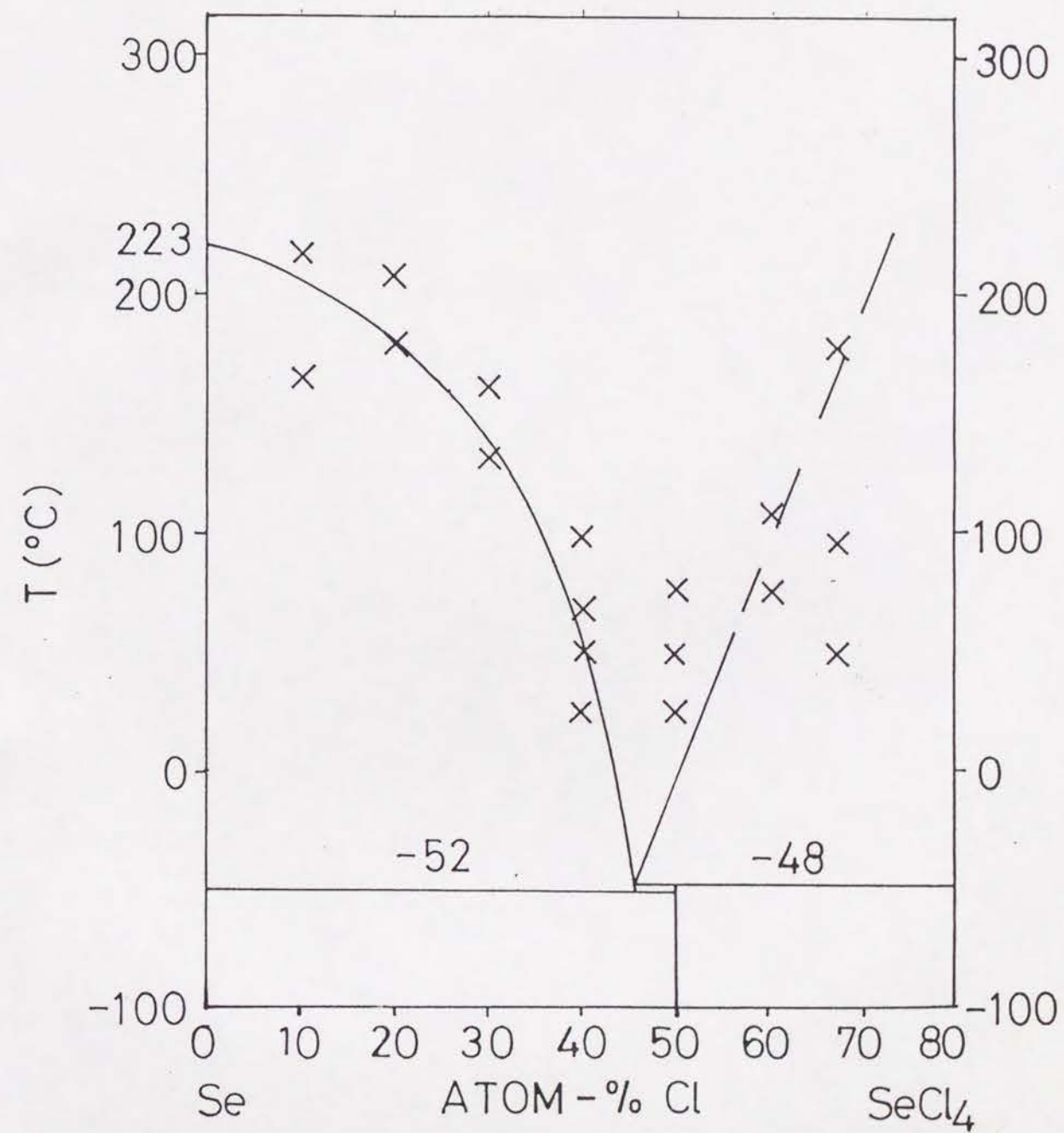
Table IV.

The intermolecular configuration parameters obtained by fitting the $S(Q)$ for 1-Se_{0.5}Cl_{0.5} and 1-Se_{0.5}Br_{0.5}.

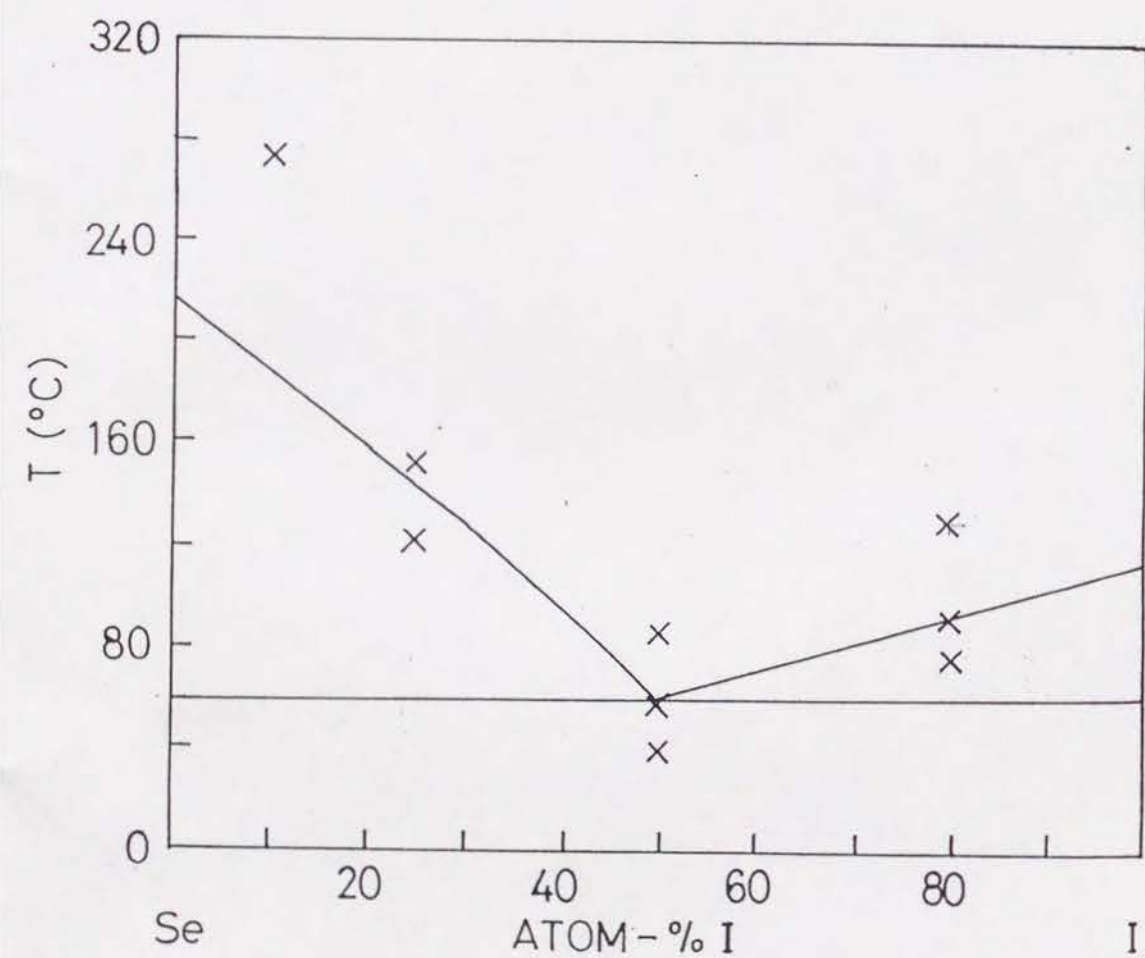
sample	R_c	θ	ϕ	Θ	n_c	δ_c	s	Δ_{hs}	R_u	ΔR_u
1-Se _{0.5} Cl _{0.5}	4.2A	35°	50°	53°	5.9	0.10	3.9A	0.03A	4.9A	0.1A
1-Se _{0.5} Br _{0.5}	4.5	38	50	52	6.4	0.08	4.2	0.02	4.7	0.3



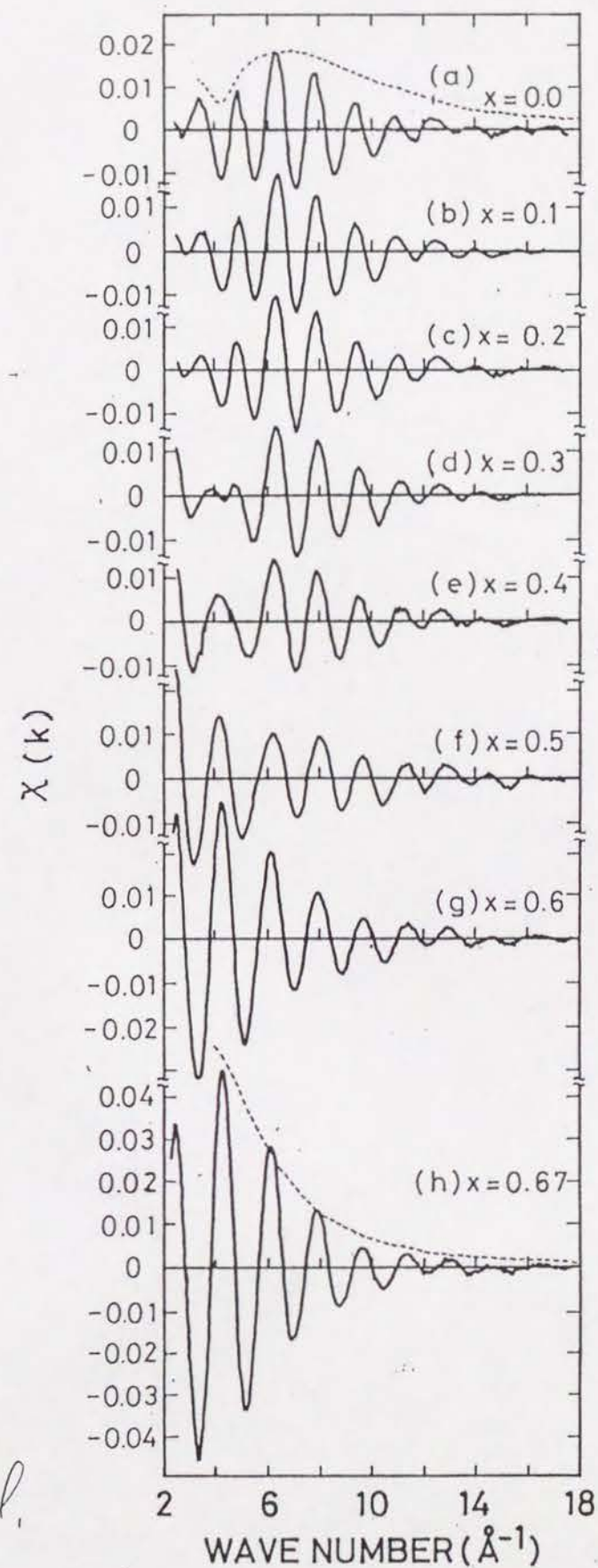
K. Maruyama et al. Fig. 1. (4)



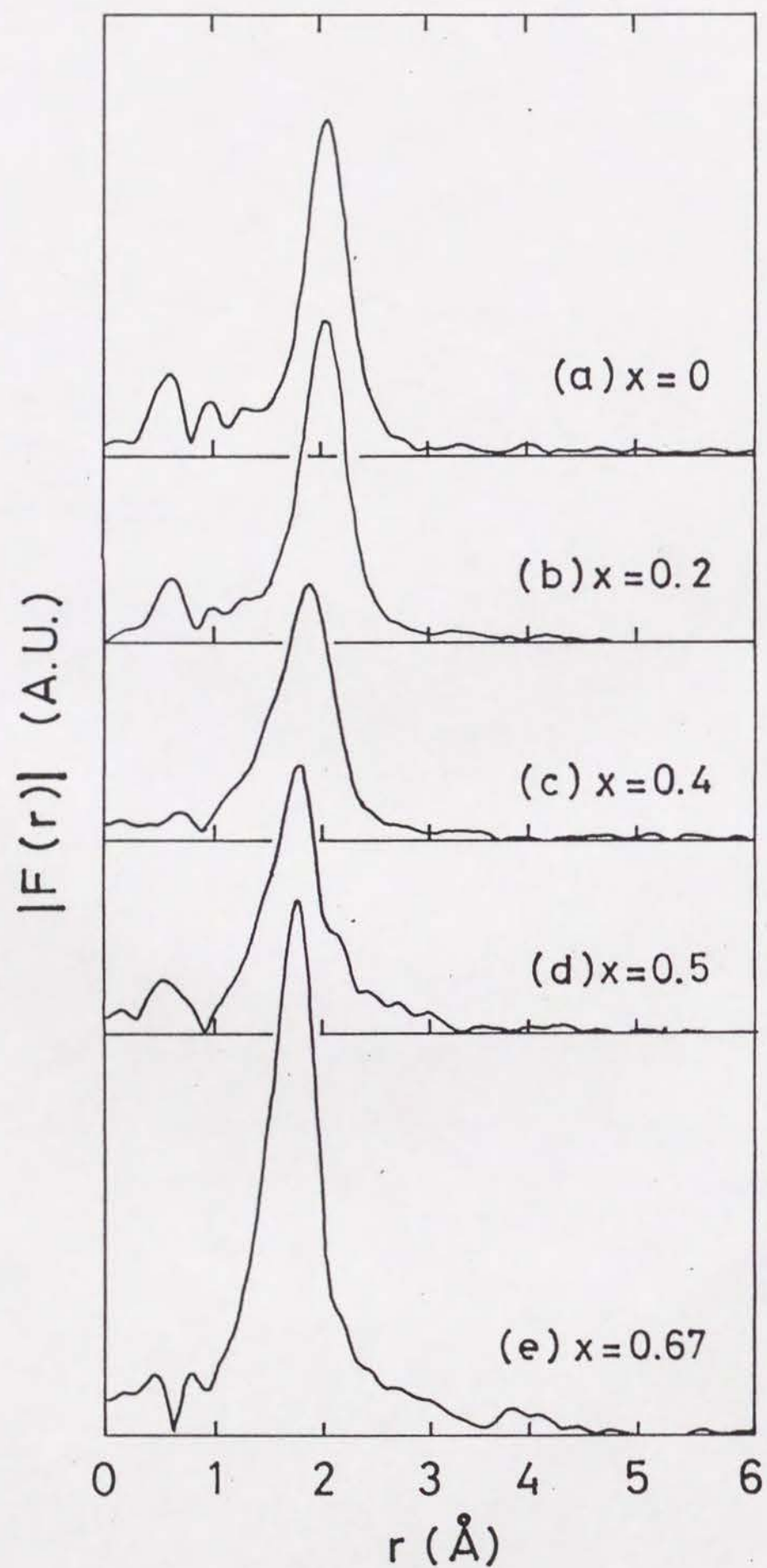
K. Maruyama et al. Fig 2(a). (5)



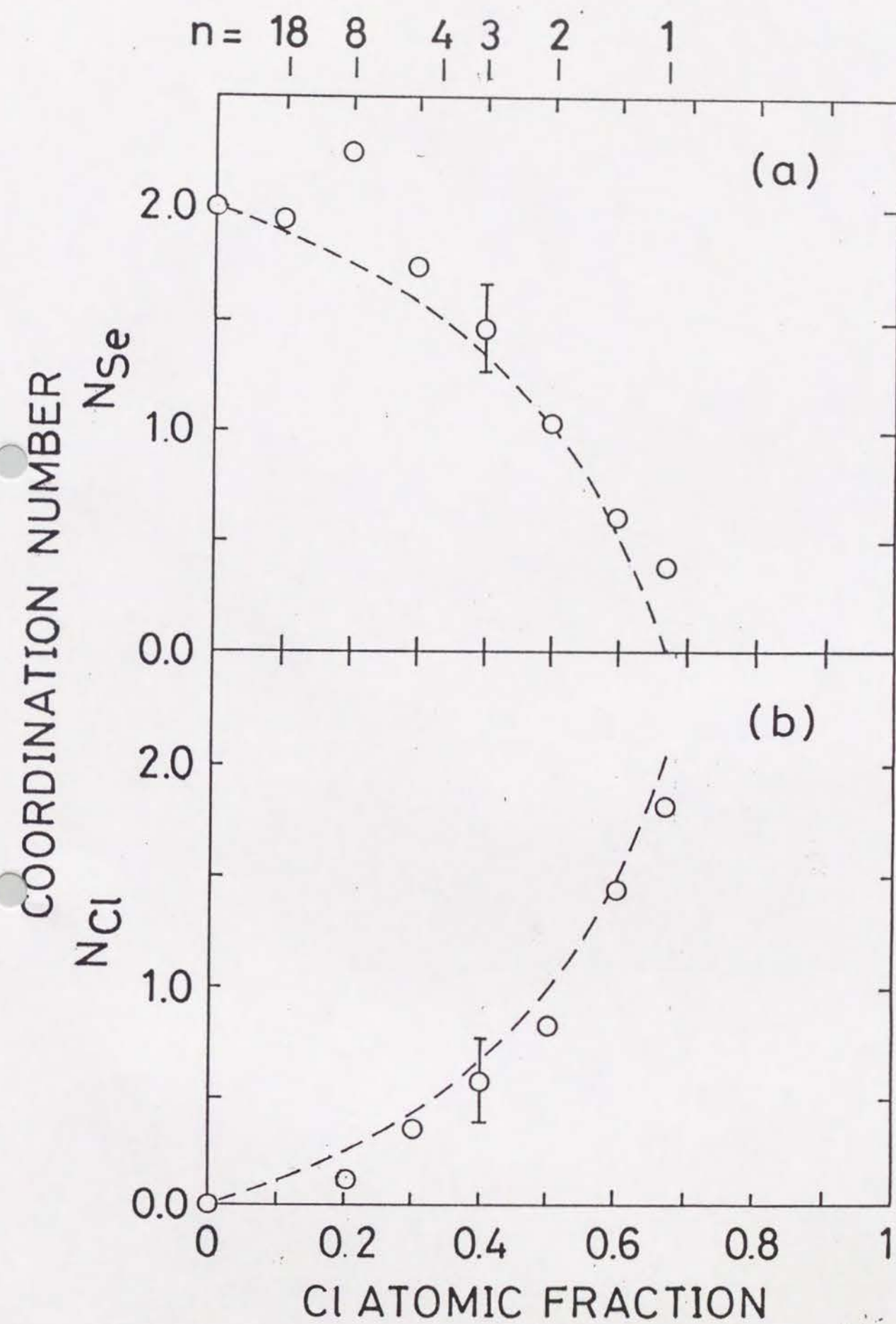
K. Maruyama et al. Fig 2. (b) (5)



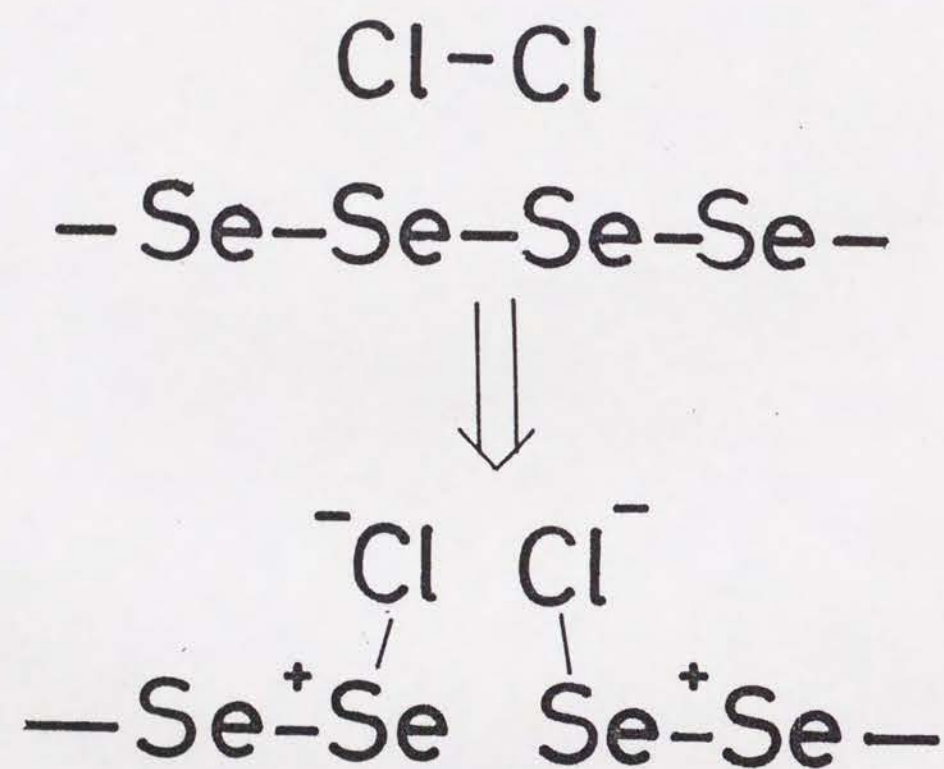
K. Maruyama et al.
Fig 3. (7)



K. Maruyama et al. Fig 4. (6) 33

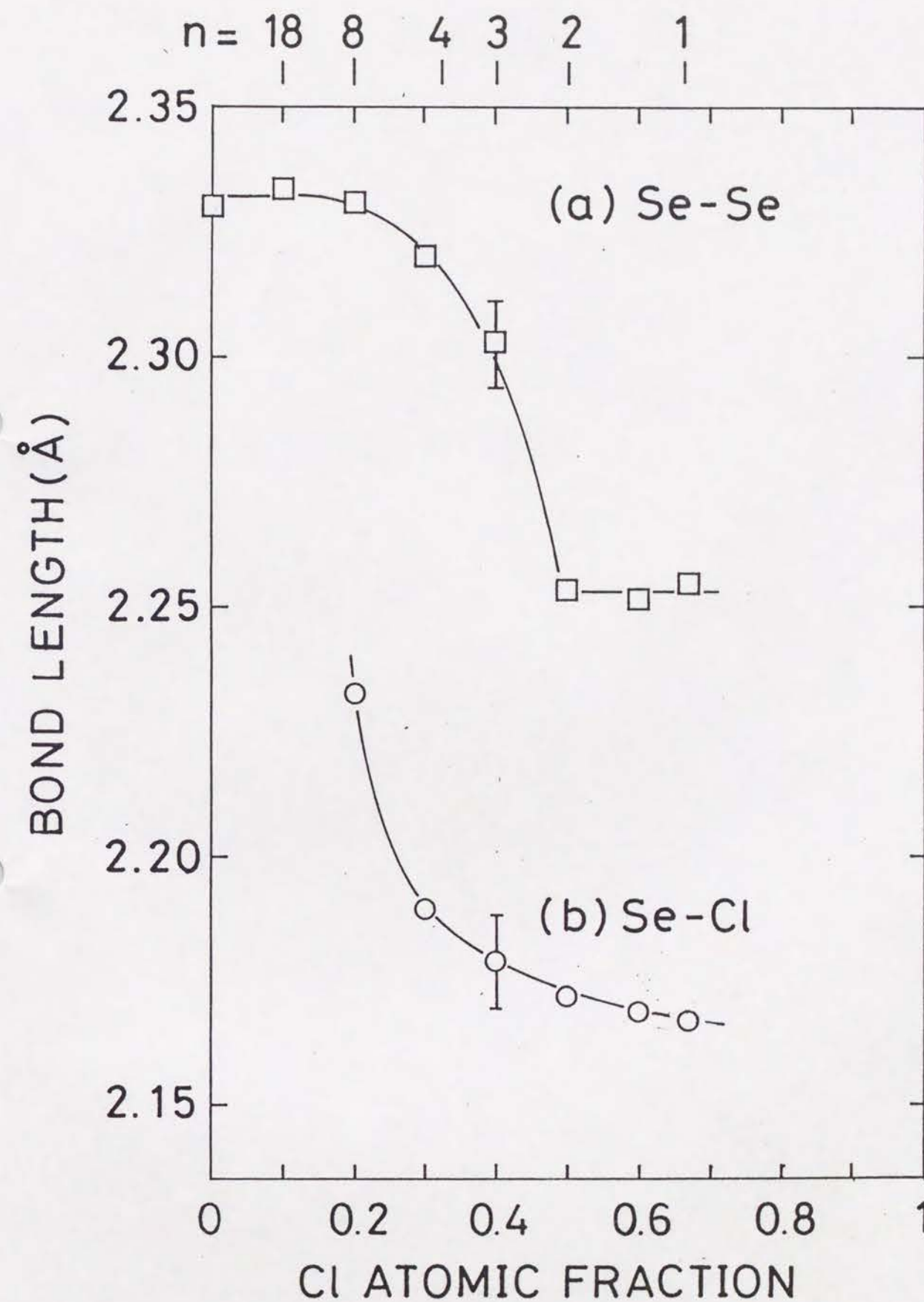


K. Maruyama et al. Fig 5 (5)

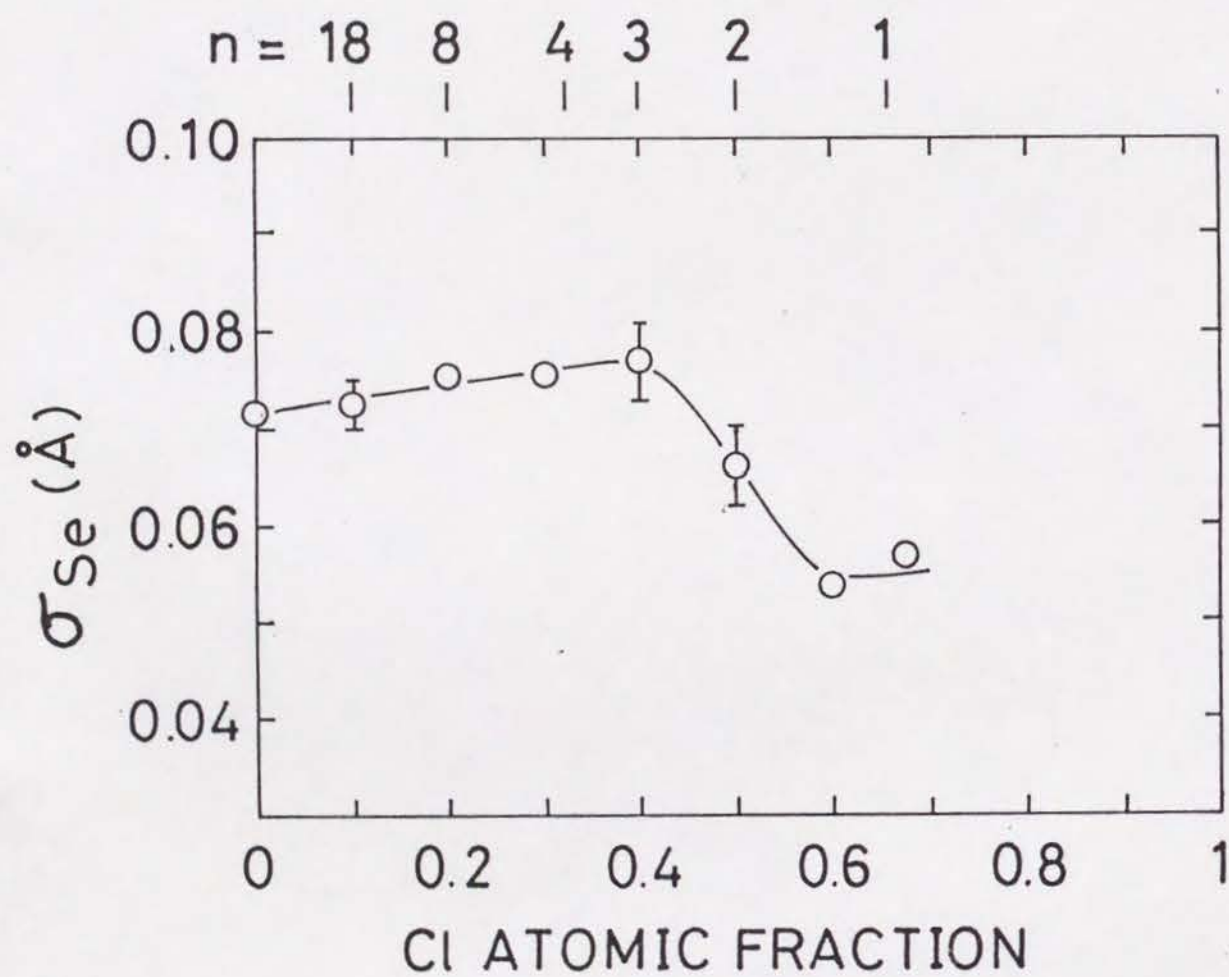


K. Maruyama et al. Fig. 6

(4)



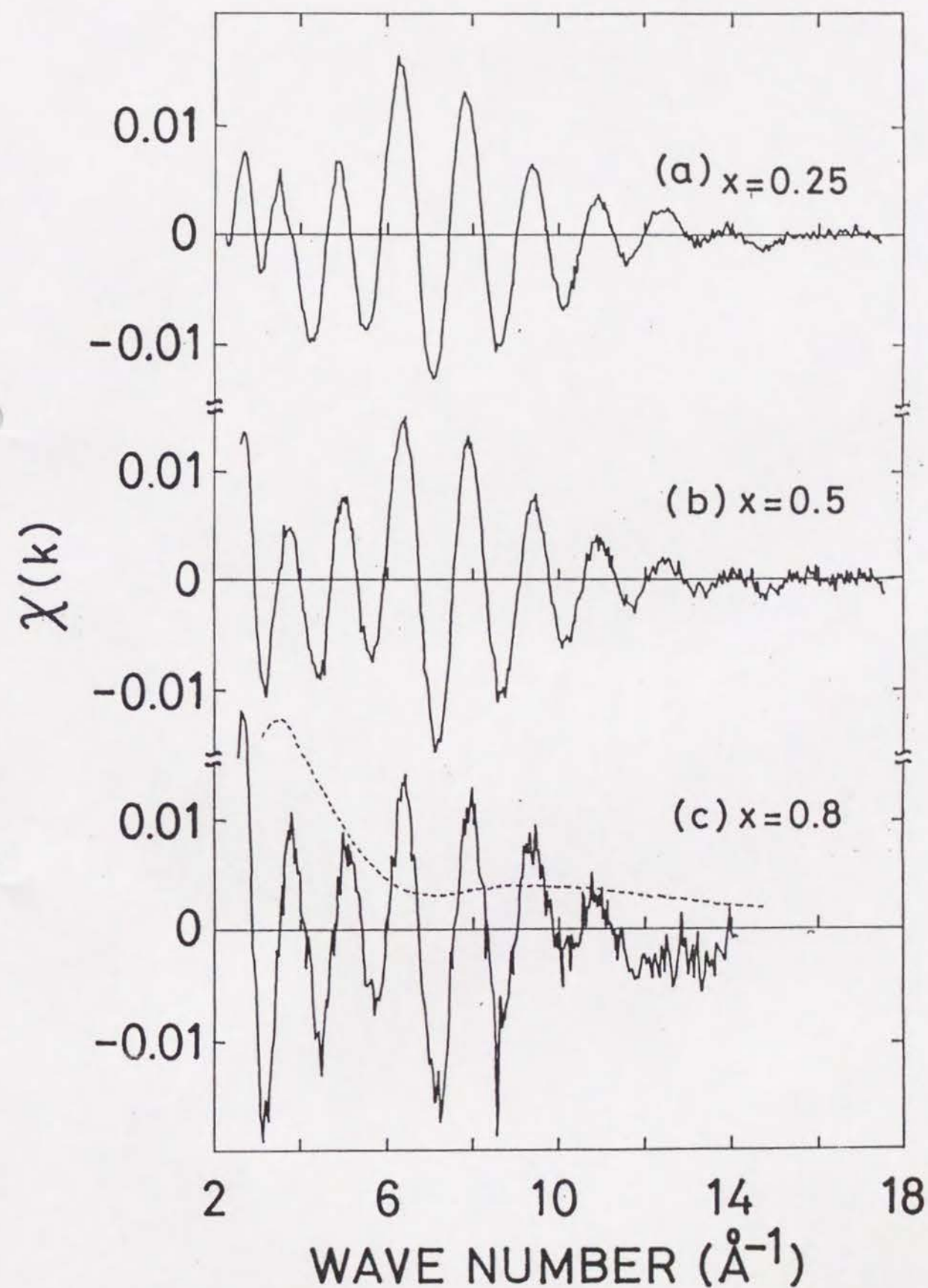
K. Maruyama et al. Fig. 7 (5)



K. Maruyama et al. Fig 8

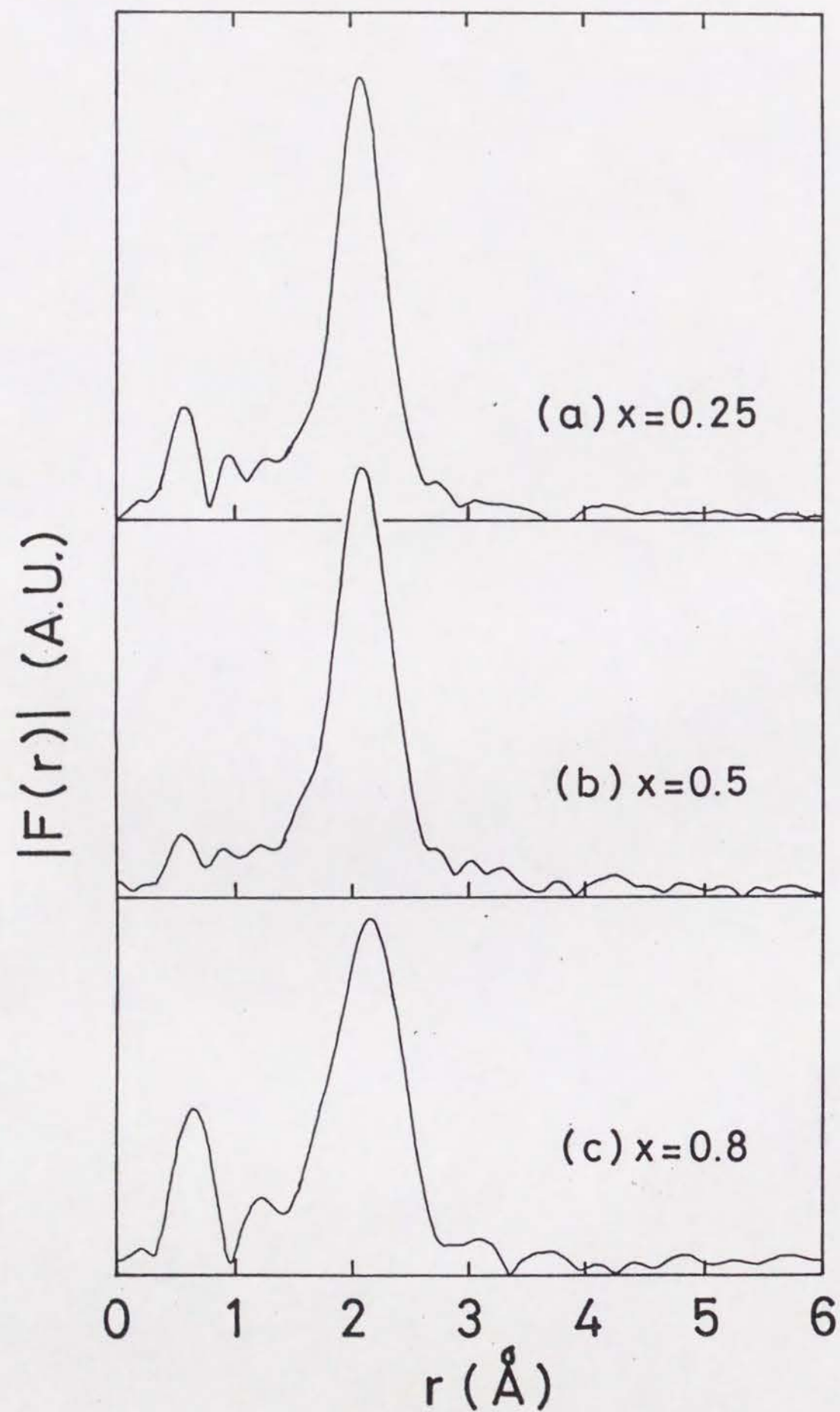
(5)

317

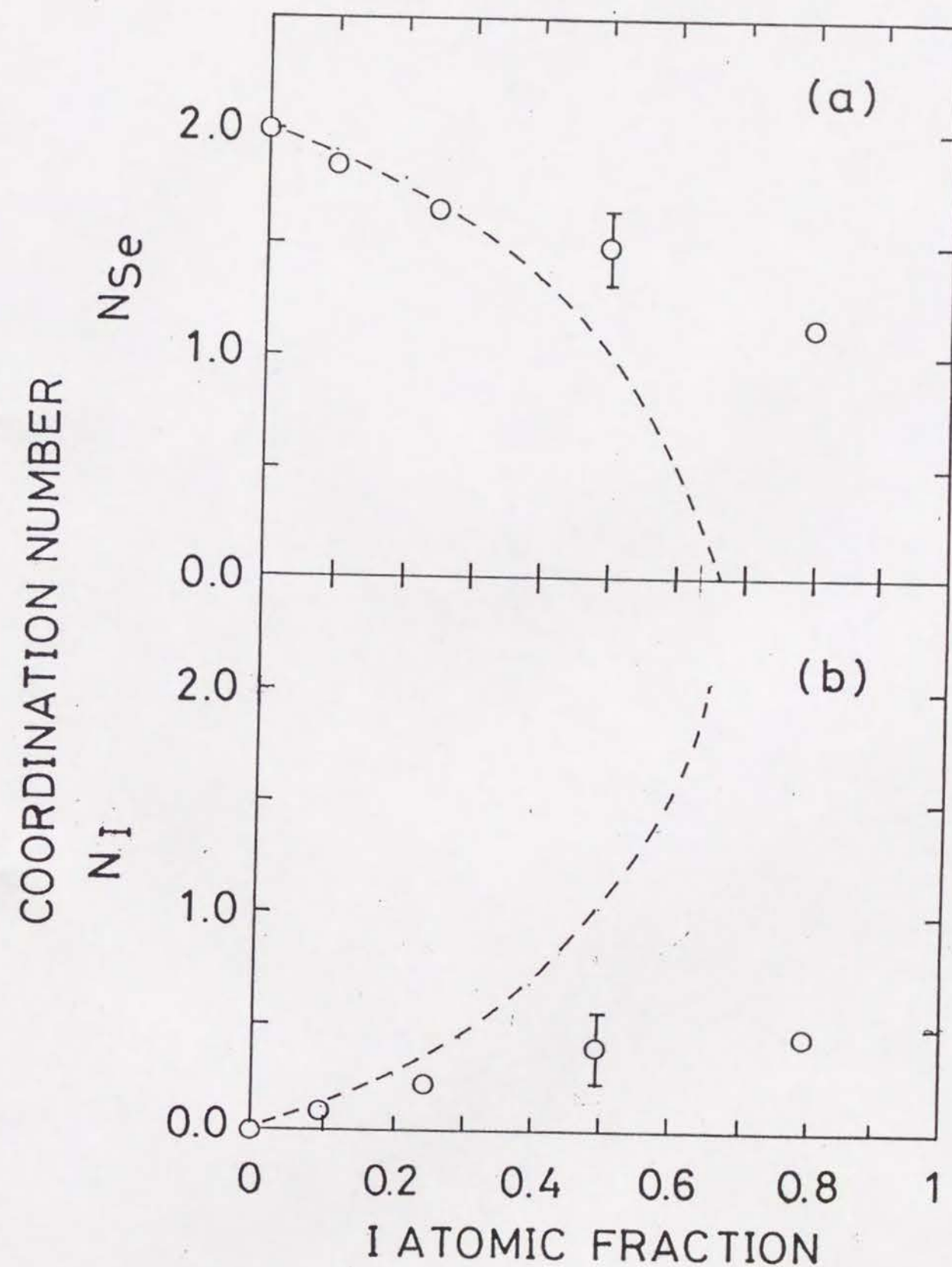


K. Maruyama et al. Fig 9 (6)

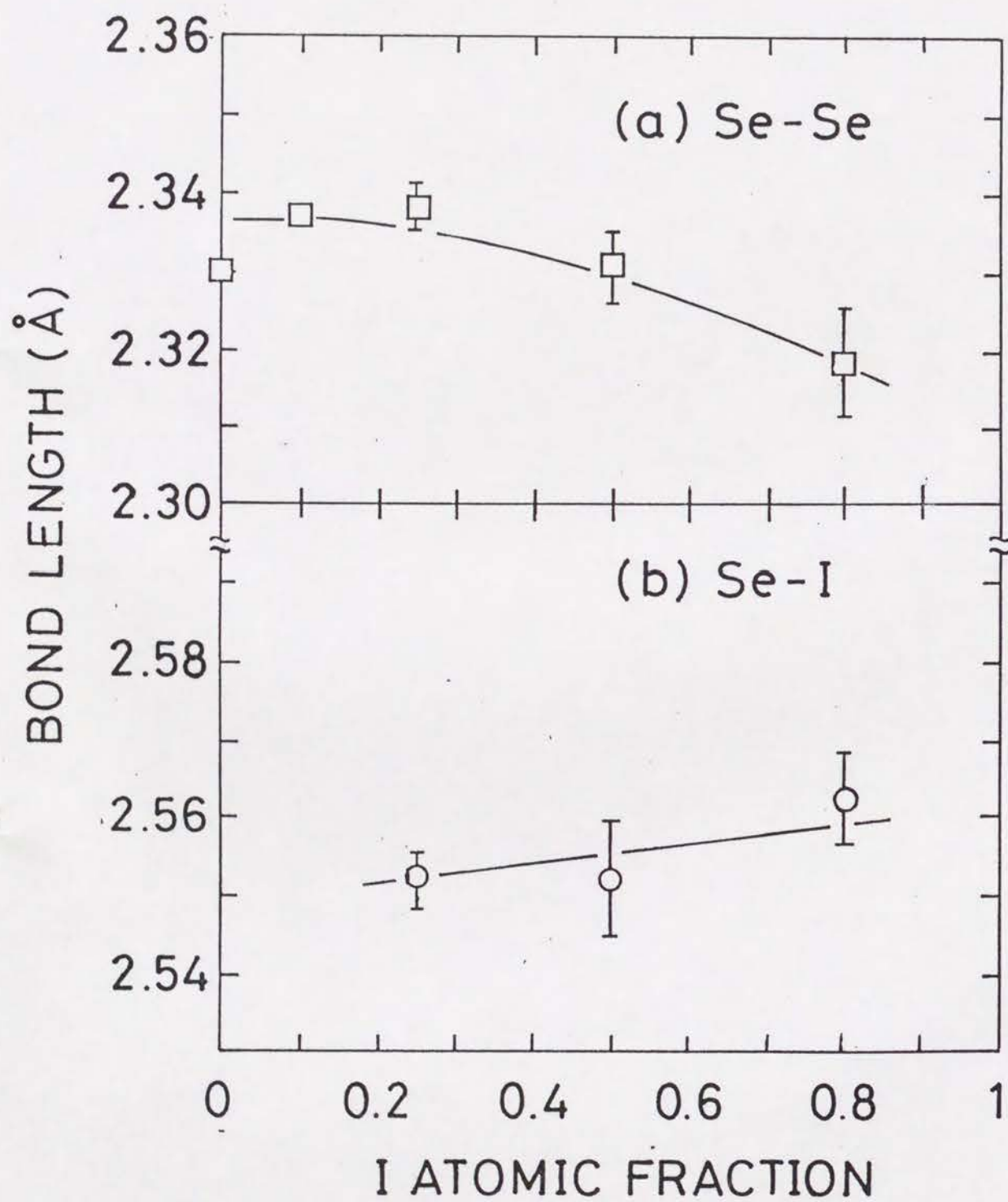
318



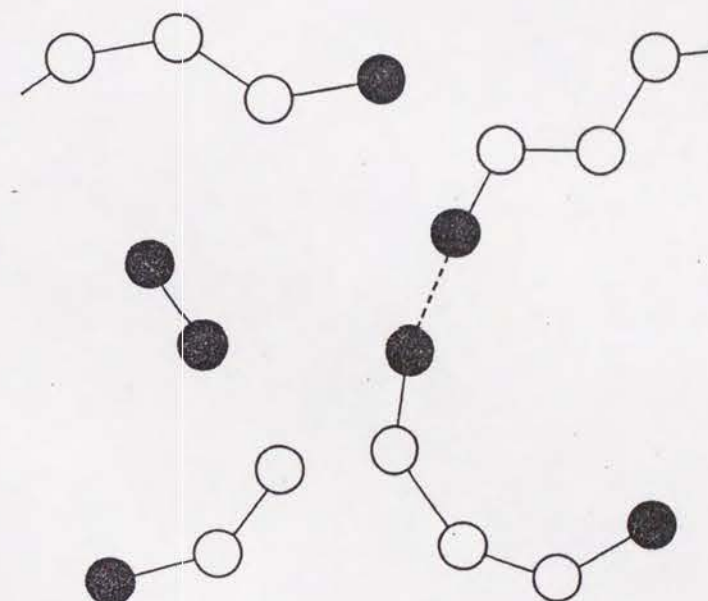
K. Maruyama et al. Fig. 10 (b)



K. Maruyama et al. Fig 11. (5)

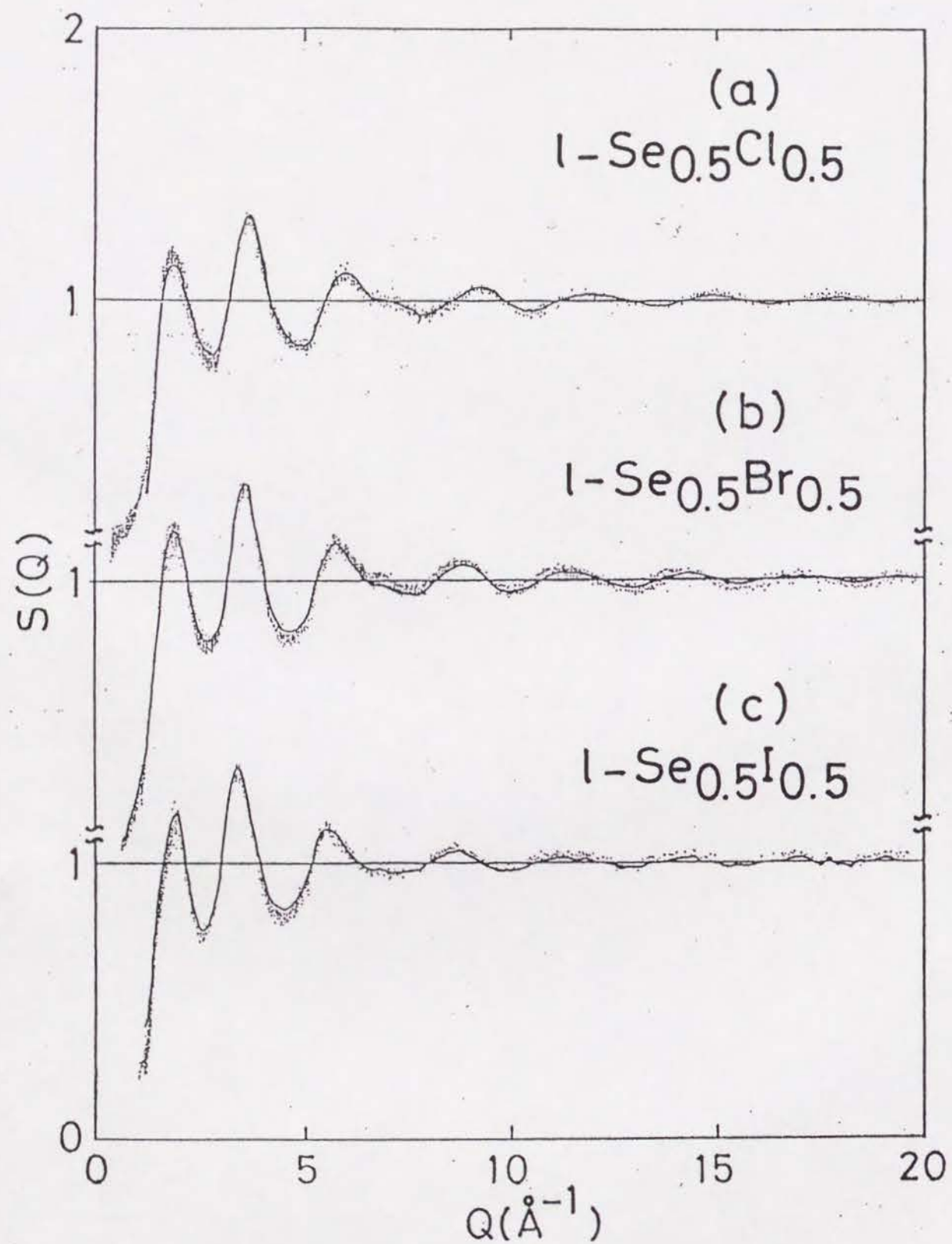


K. Maruyama et al. Fig 12 (5)

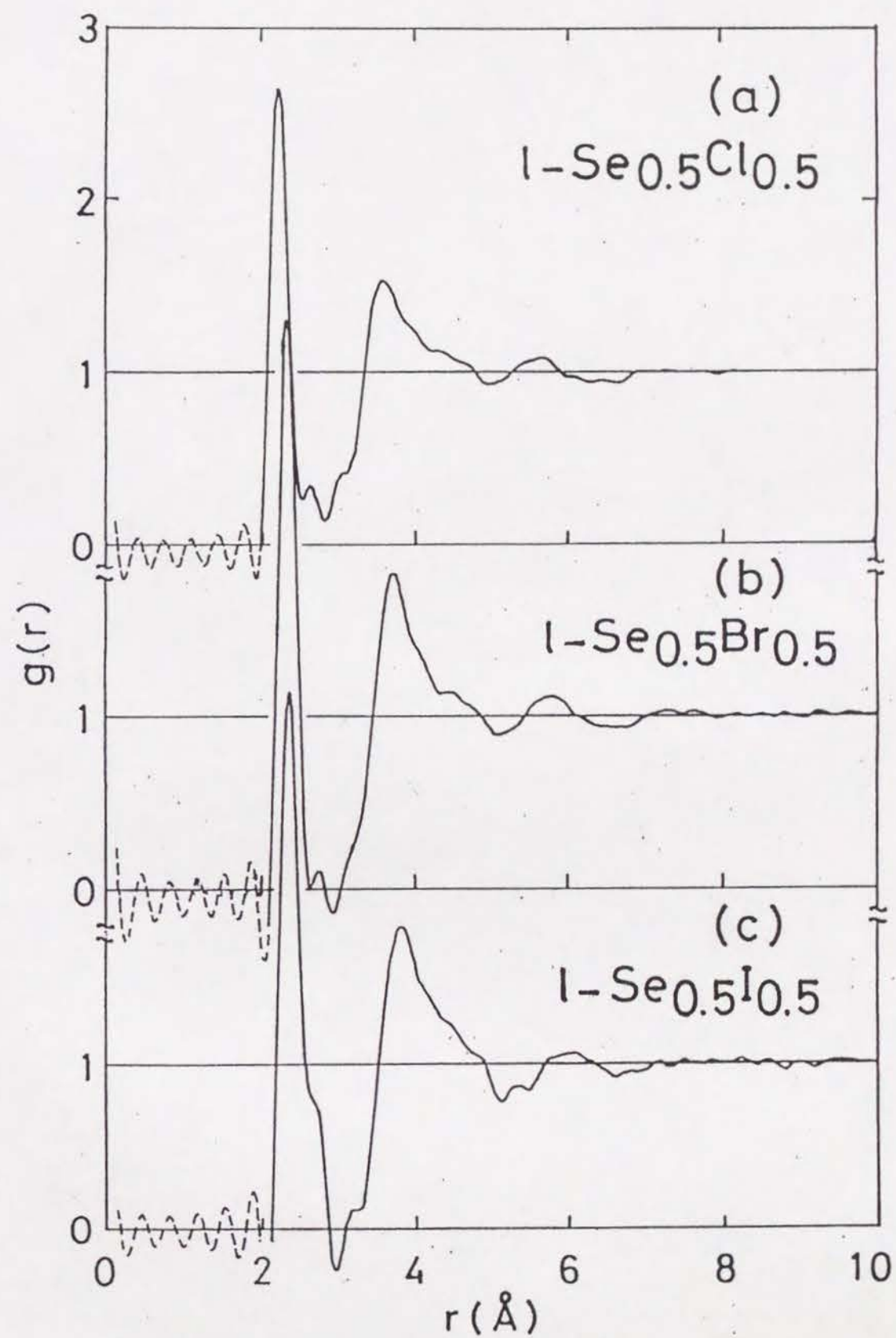


K. Maruyama et al. Fig 13

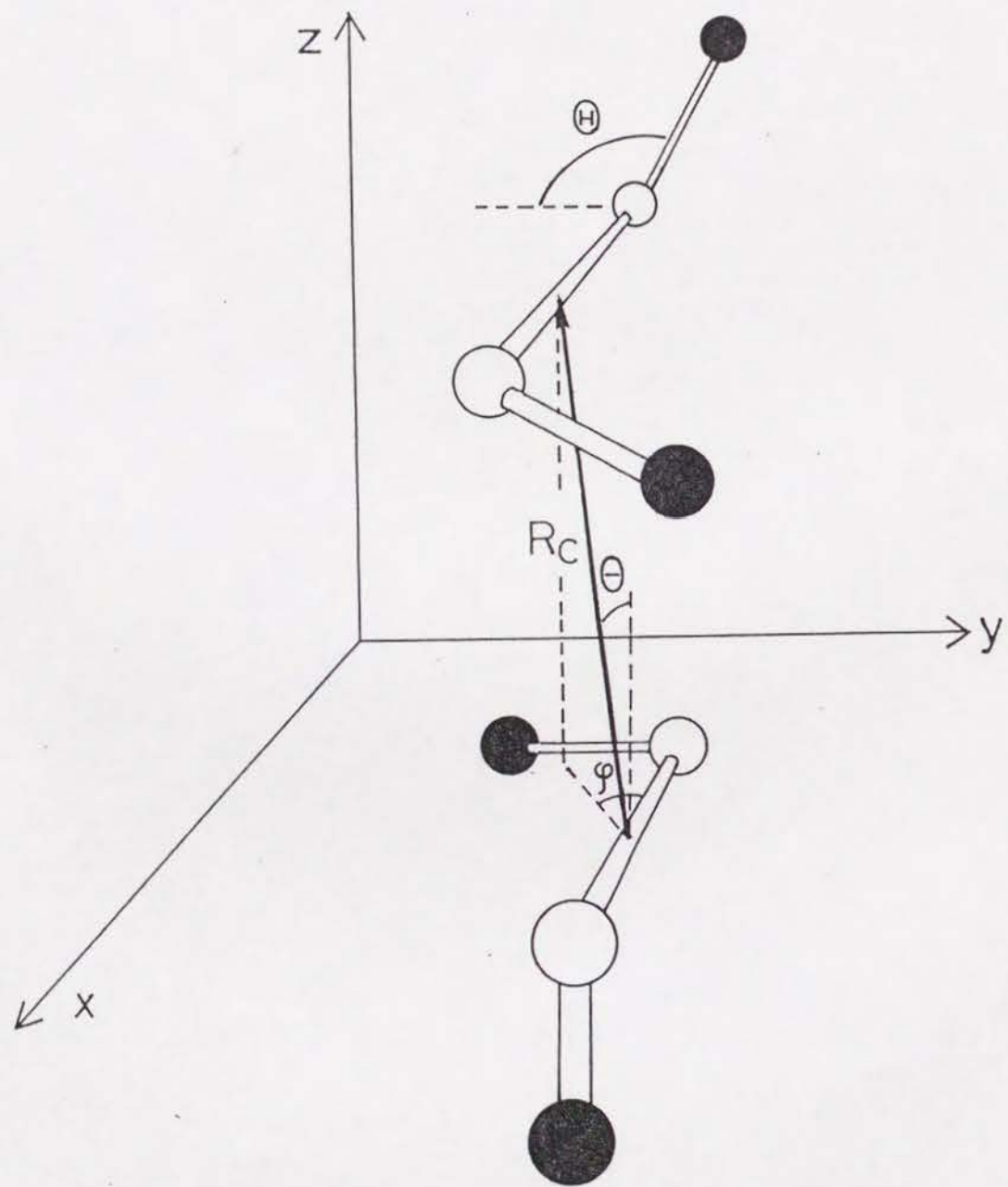
(5)



K. Maruyama et al. Fig 14. (6)



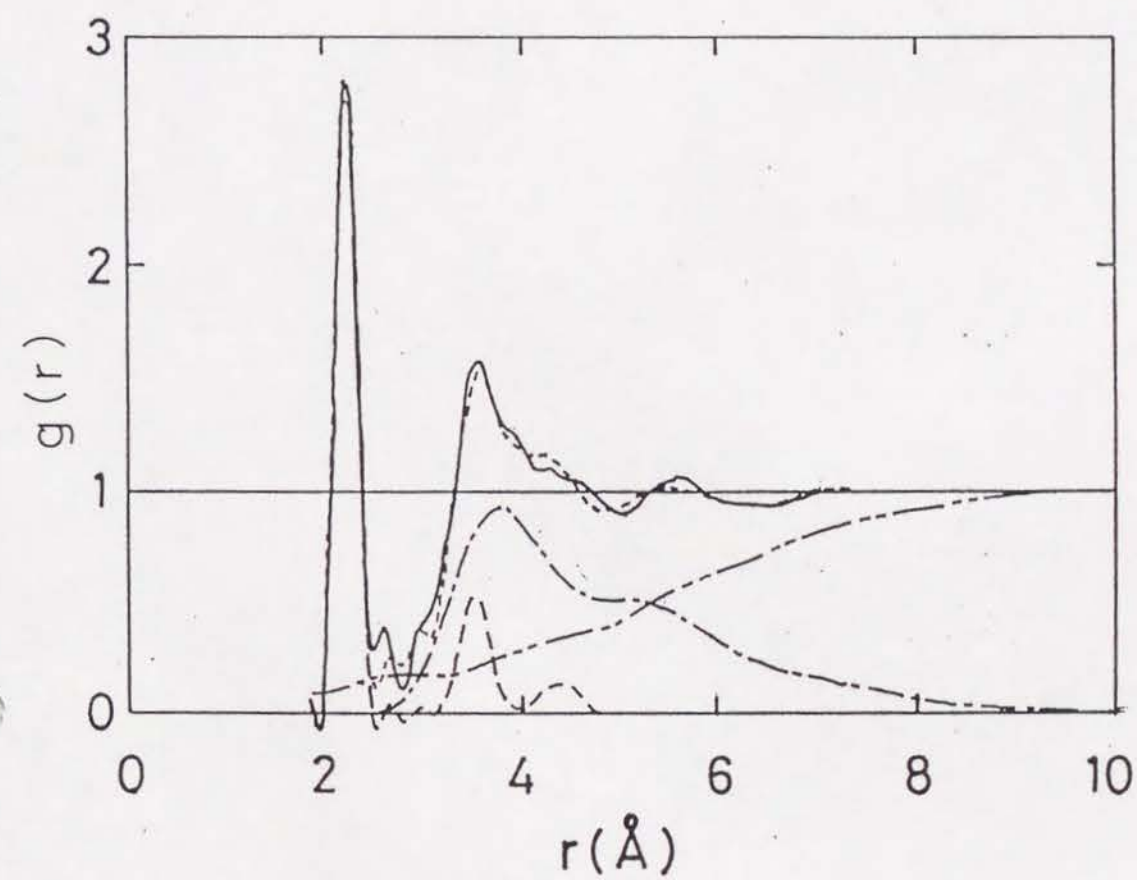
K. Maruyama et al. Fig 15 (6)



K. Maruyama et al.

Fig 16. (5)

45



K. Maruyama et al. Fig 17

(5)

46